Cycloadditionen von α-Aryl-β, β-dimethylvinylkationen an Olefine

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Ingo Harder
aus Hamburg

1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547619_0003

Cycloadditionen von α-Aryl-β, β-dimethylvinylkationen an Olefine

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Ingo Harder
aus Hamburg

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1983

Dekan : Prof. Dr. J. Strähle

1. Berichterstatter : Prof. Dr. M. Hanack

2. Berichterstatter : Prof. Dr. G. Häfelinger

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack angefertigt, dem ich für seine Unterstützung danke.

Meinen Eltern

und Ursel

Inhaltsverzeichnis

THEORETISCHER TEIL

1	Einleitung	1
1.1	Vorbemerkungen	1
1.2	Der Mechanismus der [2+2]-Cycloaddition	2
1.3	Cycloadditionen von Vinylkationen	5
2	Aufgabenstellung	13
3	Reaktionen von Vinylhalogeniden mit Silbersalzen und Olefinen	15
3.1	Auswahl der Vinylhalogenide	15
3.2	Synthese der Vinylhalogenide 30a, 39, 40, 41 und 61	20
3.3	Auswahl der Silbersalze	23
3.4	Reaktion mit 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (30a)	25
3.4.1	Durchführung der Reaktion und Identifizierung der Produkte	25
3.4.2	Reaktion mit Cyclopenten	27
3.4.2.1	Synthese von 1-Anisyl-1-(1-cyclopentenyl)-2-methyl-1-propen (64)	29
3.4.3	Reaktion mit Cyclohexen und Cycloheptен	32
3.4.4	Reaktion mit Z- und E-Cycloocten	33
3.4.5	Reaktion mit Z- und E-2-Buten	43
3.4.6	Zusammenfassung der Reaktionen des Vinylbromids 30a mit Olefinen und Silbersalzen	45

3.5	Reaktion mit 1-Brom-2-methyl-1-tolyl-1-propen (39) und Cyclohexen	47
3.6	Reaktion mit 1-Brom-2-methyl-1-phenyl-1-propen (40) und Cyclohexen	49
3.7	Reaktion mit 1-Brom- und 1-Chlor-1-mesityl-1-propen (41) und (61) sowie mit 1-Brom-1-mesityl-ethen (47d) und Cyclohexen	51
3.8	Zusammenfassung der Reaktionen mit den Vinylhalogeniden 39, 40, 41 und 61	55
4	Reaktionen von Vinyltriflaten mit Olefinen	56
4.1	Vorbemerkungen	56
4.2	Auswahl der Vinyltriflate	57
4.3	Synthese der Triflate 96, 97, 98 und 99	61
4.4	Reaktionen von 1-Anisyl-2-methyl-1-propen-1-yltriflat (96) mit Olefinen	66
4.4.1	Durchführung der Reaktion	66
4.4.2	Reaktion mit Cyclopenten	67
4.4.3	Reaktionen mit Cyclohexen, Cycloheptен und Z-Cycloocten	71
4.4.4	Reaktion mit E-Cycloocten	71
4.4.5	Reaktionen mit Z- und E-2-Buten sowie 2,3-Dimethyl-2-buten	72
4.4.6	Reaktionen des Triflates 96 mit Olefinen unter Zusatz von Silbersalzen	79
4.4.7	Zusammenfassung der Reaktionen des Triflates 96 mit Olefinen	81
4.5	Versuche zur Reaktion der Triflate 98 und 99 mit Olefinen	83

5	Cycloadditionen des Vinylkations 31a an Olefine in Gegenwart von Kupfer(I)- und Thallium(I)salzen	85
5.1	Vorbemerkungen	85
5.2	Reaktionen mit Kupfer(I)triflat	87
5.2.1	Kupfer(I)triflat-Olefinkomplexe	87
5.2.2	Reaktionen von Kupfer(I)triflat-Olefin-Komplexen mit dem Vinylbromid 30a	88
5.3	Reaktionen mit Thallium(I)triflat und Thallium(I)-tetrafluoroborat	90
6	Diskussion der Reaktionsmechanismen der Cycloaddition von Vinylkationen an Olefine	91
6.1	Vorbemerkungen	91
6.2	Cycloadditionen des Vinylkations 31a	92
6.2.1	Solvolyse von Vinyltriflaten im unpolaren Medium	92
6.2.2	Mechanismen der Cycloadditionen des Vinylkations 31a mit Olefinen	94
6.3	Mechanismus der Cycloaddition des Vinylkations 31a mit Olefinen in Gegenwart von Silber(I)- und Kupfer(I)-Ionen	107
6.4	Einfluß des Arylrestes auf die Produktbildung bei der Reaktion von Vinylkationen mit Olefinen	119
7	Zusammenfassung	124

EXPERIMENTELLER TEIL

8	Ausgangsverbindungen	129
8.1	Olefine	129
8.1.1	Cyclopenten	129
8.1.2	E-Cycloocten	129

8.1.2.1	Z-1,2-Epoxycyclooctan	129
8.1.2.2	Cyclooctan-trans-1,2-diol	130
8.1.2.3	10-Phenyl-9,11-trans-dioxabicyclo[6.3.0]undecan	130
8.1.2.4	E-Cycloocten	131
8.2	2,6-Di(tert.-butyl)-4-methylpyridin (104)	131
8.2.1	2,6-Di(tert.-butyl)-4-methylpyryliumsalz	131
8.2.2	2,6-Di(tert.-butyl)-4-methylpyridin (104)	132
8.3	Vinylhalogenide	132
8.3.1	1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (30a)	132
8.3.1.1	1-Anisyl-2-methyl-1-propanol	132
8.3.1.2	1-Anisyl-2-methyl-1-propen	133
8.3.1.3	1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (30a)	133
8.3.2	1-Brom-2-methyl-1-tolyl-1-propen (39)	134
8.3.2.1	2-Methyl-1-tolyl-1-propanol	134
8.3.2.2	2-Methyl-1-tolyl-1-propen	135
8.3.2.3	1-Brom-2-methyl-1-tolyl-1-propen (39)	135
8.3.3	1-Brom-2-methyl-1-phenyl-1-propen (40)	135
8.3.3.1	Phenylessigsäureethylester	135
8.3.3.2	2-Methyl-1-phenyl-2-propanol	136
8.3.3.3	2-Methyl-1-phenyl-1-propen	136
8.3.3.4	1-Brom-2-methyl-1-phenyl-1-propen (40)	137
8.3.4	1-Brom-1-mesityl-2-methyl-1-propen (41)	137
8.3.4.1	Mesitylaldehyd	137
8.3.4.2	1-Mesityl-2-methyl-1-propen	138
8.3.4.3	1-Brom-1-mesityl-2-methyl-1-propen (41)	139
8.3.5	1-Chlor-1-mesityl-2-methyl-1-propen (61)	140
8.4	Isopropylarylketone	140
8.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Isopropylarylketone 108	140

8.4.2	Eigenschaften der Isopropylarylketone 108	141
8.5	Trifluormethansulfonsäureanhydrid	141
8.6	1-Aryl-2-methyl-1-propen-1-yltriflate	142
8.6.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 1-Aryl-2-methyl-1-propen-1-yltriflate 96-99	142
8.6.2	Spektroskopische Daten der 1-Aryl-2-methyl-1-propen-1-yltriflate 96, 98 und 99	142
8.6.2.1	1-Anisyl-2-methyl-1-propen-1-yltriflat (96)	142
8.6.2.2	2-Methyl-1-tolyl-1-propen-1-yltriflat (98)	143
8.6.2.3	2-Methyl-1-phenyl-1-propen-1-yltriflat (99)	143
9	Vergleichssubstanzen	143
9.1	1-Anisyl-1-(1-cyclopentenyl)-2-methyl-1-propen (64)	143
9.1.1	7,7-Dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (66)	143
9.1.2	7,7-Dimethylbicyclo[3.2.0]hept-6-on (67)	144
9.1.3	6-Anisyl-7,7-dimethylbicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (68)	145
9.1.4	1-Anisyl-1-(1-cyclopentenyl)-2-methyl-1-propen (64)	147
9.2	9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan (79)	148
10	Cycloadditionen mit Vinylkationen ausgehend von Vinylhalogeniden	149
10.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	149
10.2.	Valenzisomerisomerisierung der Cyclobutene	150
10.3	Spektroskopische Daten der isolierten Verbindungen	150
10.3.1	Reaktion des Vinylbromids 30a mit Cyclopenten	150
10.3.2	Reaktion des Vinylbromids 30a mit Cyclohexen	152
10.3.3	Reaktion des Vinylbromids 30a mit den isomeren Cyclooctenen	154
10.3.5	Reaktion des Vinylbromids 30a mit den isomeren 2-Butenen	155

10.3.6	Reaktion des Vinylbromids 39 mit Cyclohexen	156
10.3.7	Reaktion des Vinylbromids 40 mit Cyclohexen	157
10.3.8	Reaktion der Vinylhalogenide 41, 61 und 47d mit Cyclohexen	158
11	Cycloaddition des Vinylkations 31a ausgehend von dem Vinyltriflat 96	159
11.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	159
11.2	Spektroskopische Daten der isolierten Verbindungen	160
11.2.1	Reaktion mit Cyclopenten	160
11.2.2	Reaktion mit Cyclohexen	160
11.2.3	Reaktion mit Cyclohepten	161
11.2.4	Reaktionen mit den isomeren Cyclooctenen	161
11.2.5	Reaktionen mit den isomeren 2-Butenen und 2,3-Dimethyl-2-buten	162
12	Cycloadditionen des Vinylkations 31a ausgehend von dem Vinylbromid 30a und Kupfer(I)triflat	164
12.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	164
13	Darstellung von Thallium(I)triflat und Thallium(I)-tetrafluoroborat	165
13.1	Thallium(I)triflat	165
13.2	Thallium(I)tetrafluoroborat	165
14	Literaturverzeichnis	166

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
An	4-Methoxyphenyl(Anisyl)rest
d	Tag
FID	Flammenionisationsdetektor
Fp.	Schmelzpunkt
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer
h	Stunde
Hal	Halogen
HOTf	Trifluormethansulfonsäure
IR	Infrarotspektroskopie
konz.	konzentriert
Lit.	Literaturstelle
Lsgm.	Lösungsmittel
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl(Mesityl)rest
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
OTf	Trifluormethansulfonat (Triflat)
Ph	Phenylrest
Sdp.	Siedepunkt
techn.	technisch
tert.	tertiär
TMS	Tetramethylsilan
Tol	4-Methylphenyl(Tolyl)rest
verd.	verdünnt
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

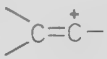
THEORETISCHER TEIL

1 Einleitung

1.1 Vorbemerkungen

Eine der fruchtbarsten Ideen der mechanistischen organischen Chemie war die Einführung von kationischen Zwischenstufen im Verlauf von Reaktionen, bei denen aus nicht ionischen Reaktanten nicht ionische Produkte entstehen. Nach der Formulierung dieses Konzeptes durch MEERWEIN [1] in den frühen zwanziger Jahren nahm die Untersuchung der gesättigten, trivalenten Carbeniumionen 1 einen ungeheuren Aufschwung [2].

1



2

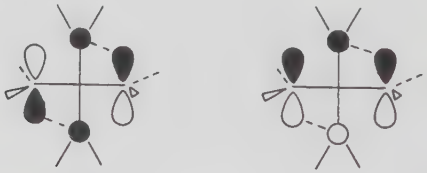
Zweifach substituierte, ungesättigte Carbeniumionen 2, welche auch als Vinylkationen bezeichnet werden, fanden erst Mitte der sechziger Jahre Eingang in die mechanistische organische Chemie. Obwohl ein direkter spektroskopischer Nachweis von Vinylkationen 2 bisher nur in einigen wenigen Fällen gelungen ist, besteht inzwischen kein Zweifel mehr, daß bei elektrophilen Additionen an Alkine und Allene sowie bei der Solvolyse geeigneter Alkenylderivate Vinylkationen 2 als reaktive Zwischenstufen entstehen [3].

1.2 Der Mechanismus der [2+2]-Cycloaddition

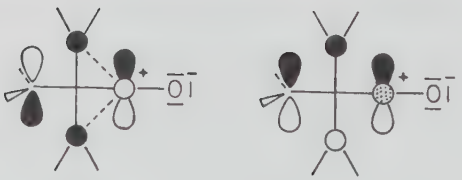
Thermische [2+2]-Cycloadditionen sind nach WOODWARD und HOFFMANN nur erlaubt, wenn sie als $[_{\pi}2_{s}+_{\pi}2_{a}]$-Reaktion ablaufen [4]. Hierfür ist eine gekreuzte Anordnung der Reaktionspartner notwendig (Schema 1a). Bei gewöhnlichen Olefinen entstehen dabei starke sterische Hinderungen. Außerdem ist eine wirksame Orbitalüberlappung im Übergangszustand nur unter erheblichen Gerüstverzerrungen möglich.

Schema 1

a)



b)

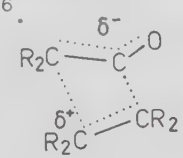


Im Gegensatz zu der Dimerisierung von zwei Olefinen treten Cycloadditionen zwischen einem Keten und einem Olefin wesentlich leichter ein. In Schema 1b sind die Orbitaldiagramme für diese Reaktion wiedergegeben. Dabei ist das Keten in seiner polaren Grenzstruktur 4 als Vinylium-Ylid dargestellt.

3 4

Die entscheidenden Unterschiede gegenüber der einfachen Olefin-Olefin-Cycloaddition liegen zum einen in der geringeren sterischen Hinderung durch das lineare Ende des Ketens und zum anderen in der zusätzlichen bindenden Wechselwirkung zwischen dem zweiten p-Orbital am Cabonyl-C-Atom und den π-Orbitalen des Olefins [4].

Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß es sich bei der Keten-Olefin-Cycloaddition um eine Einstufenreaktion handelt [5]. Die Regiospezifität bei der Reaktion von Ketenen mit Dienen und die geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit deuten auf einen unsymmetrischen Übergangszustand 5 hin. Daraus folgt, daß die Bindungsbildung nicht vollkommen synchron abläuft [6].



5

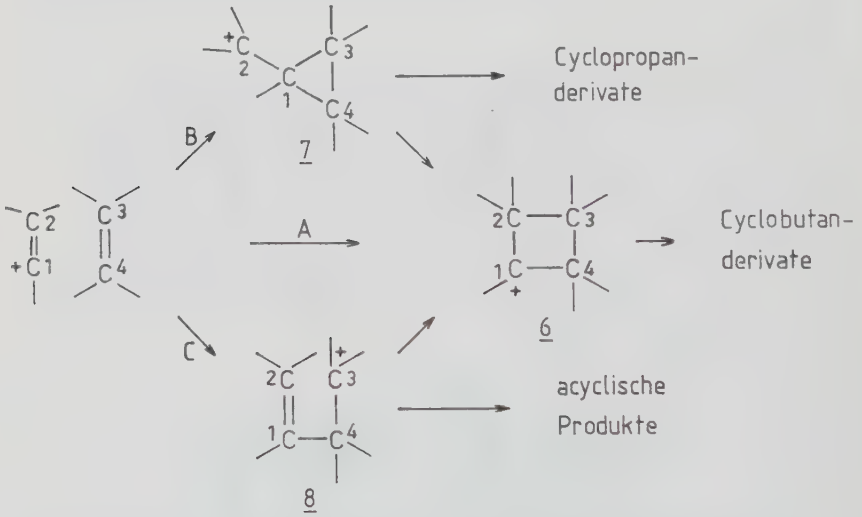
Die polare Grenzstruktur 4 der Ketene deutet eine hohe Verwandtschaft zu den Vinylkationen 2 an. Daher liegt der Schluß nahe, daß Vinylkationen 2 ebenfalls [2+2]-Cycloadditionen mit Olefinen eingehen sollten.

WAGNER und GOMPPER haben den Verlauf einer Vinylkation-Olefin-Cycloaddition mit Hilfe von EHMO- und MINDO/2-Verfahren berechnet. Dabei unterscheiden sie zwei Mechanismen (Schema 2):

Der Weg A folgt der konzertierten $[{}_{\pi}2_{s}+{}_{\pi}2_{a}]$-Reaktion, wobei

zwischen allen vier Zentren bindende Wechselwirkungen bestehen. Alternativ dazu wird der in Bezug auf die Bildung des Cyclobutylkations 6 zweistufige Reaktionsmodus B diskutiert. Zuerst entsteht dabei durch die Addition des elektrophilen Zentrums C^1 an die olefinische Doppelbindung das Cyclopropylmethylkation 7, welches sich anschließend in das Cyclobutylkation 6 umlagert.

Schema 2



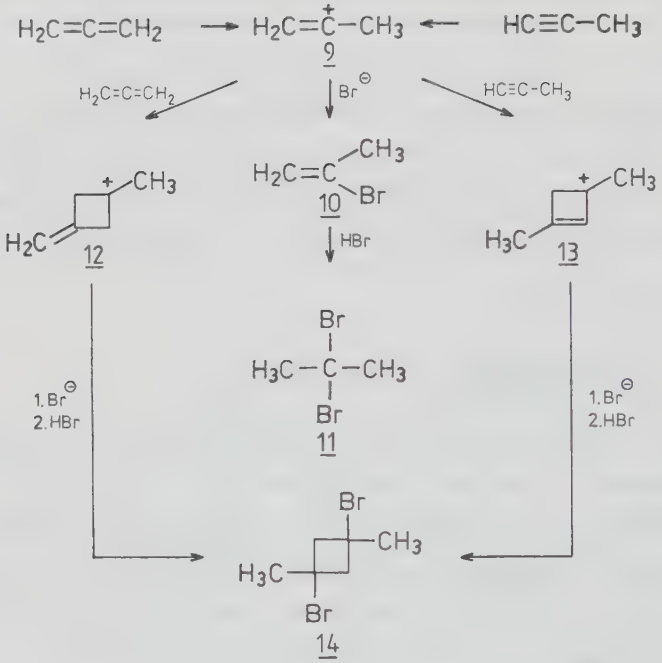
Der Unterschied zwischen den Mechanismen A und B besteht im wesentlichen in der Art der Wechselwirkung zwischen den C-Atomen der beiden Komponenten im ersten Schritt. Die MO-Rechnungen haben gezeigt, daß zwischen den Zentren C^2 und C^3 sowie C^2 und C^4 im Reaktionsverlauf keine bindenden sondern antibindende Wechselwirkungen bestehen. Damit erscheint der Reaktionsweg B gegenüber dem einstufigen Weg A energetisch günstiger zu sein [7].

Zusätzlich muß auch der Weg C über das Homoallylkation 8 in die mechanistische Betrachtung mit einbezogen werden. Über die Energieverhältnisse ist bei diesem Mechanismus nichts bekannt.
Zur Entscheidung, nach welchem Mechanismus die Cycloaddition von Vinylkationen an Olefine abläuft, muß neben der Produktanalyse auch die Stereochemie der Endprodukte sowie die Abhängigkeit der Produktverteilung von den Reaktionsbedingungen untersucht werden.

1.3 Cycloadditionen mit Vinylkationen

Die ersten Cycloadditionen von Vinylkationen wurden von GRIESBAUM beobachtet. Bei der Untersuchung der ionischen Addition von Bromwasserstoff an Allen fand er neben den schon bekannten MARKOVNIKOV-Addukten 10 und 11 auch die cis- und trans-1,3-Dibromcyclobutane 14. Die Reaktion tritt auch mit 1-Alkinen ein und führt dann zu den entsprechenden 1,3-dialkylierten 1,3-Dibromcyclobutanen 14 (Schema 3) [8].
Das durch Protonierung von Allen bzw. Propin entstehende Vinylkation 9 geht mit einem weiteren Molekül Allen bzw. Propin eine [2+2]-Cycloaddition ein. Als Zwischenstufen bilden sich dabei zunächst 3-Methylencyclobut-1-ylkationen 12 bzw. Cyclobut-2-en-1-ylkationen 13. Durch Anlagerung eines Bromidions und Addition von Bromwasserstoff entstehen schließlich die Cyclobutanderivate 14

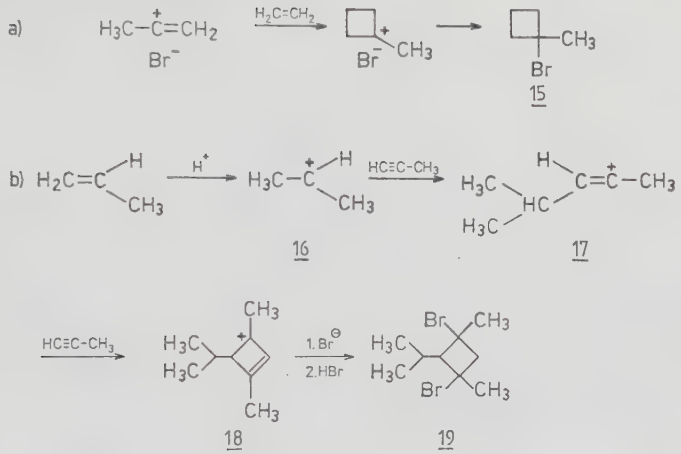
Schema 3



Gemeinsame Umsetzungen von Alkinen und Alkenen mit Halogenwasserstoffen ergeben nur mit Ethen in sehr geringen Ausbeuten (0.3-1.7%) ein gekreuztes Cycloaddukt, nämlich das 1-Brom-1-methylcyclobutan (15) (Schema 4a).

Substituierte Olefine werden unter diesen Bedingungen sofort protoniert. Die dabei entstehenden Carbeniumionen 16 addieren sich an die Alkine unter Bildung von Vinylkationen 17. Diese wiederum gehen die schon aus Schema 3 bekannten Cycloadditionen mit einem weiteren Molekül Alkin ein. Als Endprodukte treten daher auch hier Dibromcyclobutane 19 (Schema 4b) auf [9].

Schema 4



Der Primärschritt dieser Cycloadditionen, d.h. die Bildung der cyclischen Kationen 12, 13 und 18 aus den Vinylkationen und Allen bzw. Alkinen konnte bisher nicht aufgeklärt werden [10].

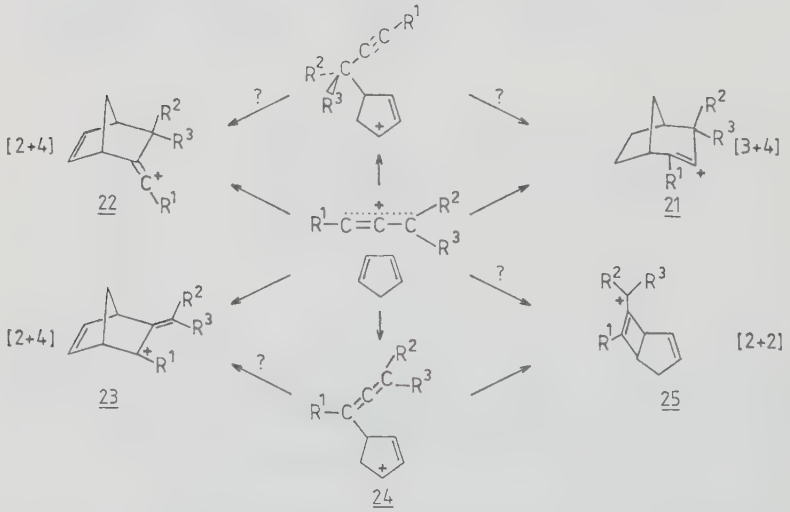
Eine besonders große Vielfalt zeigen die von MAYR untersuchten Cycloadditionen von Allenylkationen 20 mit Dienen. Allenylkationen können als mesomeriestabilisierte Vinylkationen aufgefaßt werden.

20

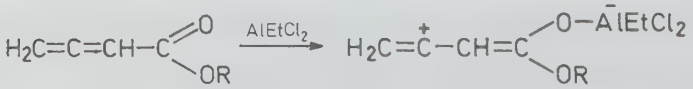
Bei der Umsetzung von Propargylhalogeniden mit Cyclopentadien in Gegenwart von Zinkchlorid werden Produkte aus [3+4]-, [2+4]- und [2+2]-Cycloadditionsreaktionen erhalten [11]. Nach den bisher

durchgeführten Untersuchungen verläuft die Bildung der [3+4]- und der [2+4]-Cycloaddukte 21, 22 und 23 nach einem einstufigen Mechanismus (Schema 5). Für die [2+2]-Cycloaddition wird dagegen ein zweistufiger Ablauf über das Kation 24 angenommen [12] (Schema 5).

Schema 5



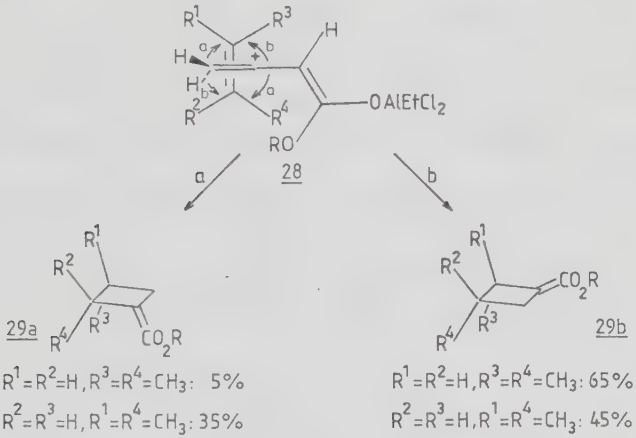
Ebenfalls über Vinylkationen-Zwischenstufen verlaufen die Lewissäure katalysierten Cycloadditionen von Butadiensäureestern 26 mit Olefinen, welche von SNIDER intensiv untersucht wurden. Dabei wird der Ester 26 mit Ethylaluminiumdichlorid zu einem Vinylkation 27 polarisiert.



26 27

Der Ester-Lewissäure-Komplex 27 reagiert in einer synchronen, ketenanalogen Reaktion mit dem Olefin zu den Cyclobutanderivaten 29 (Schema 6).

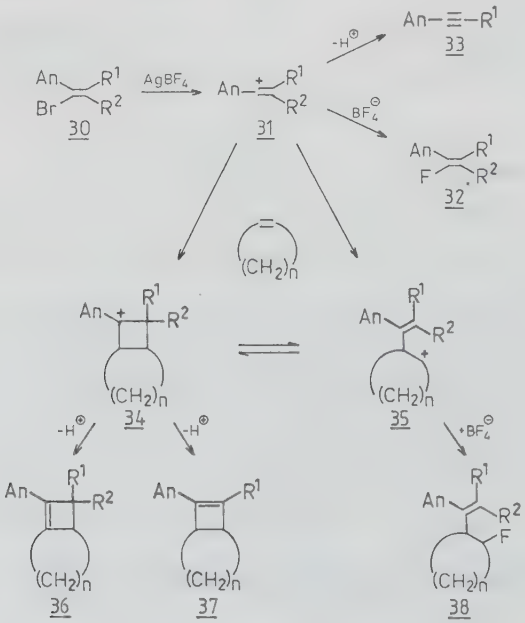
Schema 6



Durch den synchronen Ablauf der Reaktion bleibt die Stereochemie des Olefins in den Cyclobutanderivaten 29 erhalten. Außerdem wird infolge der geringeren sterischen Hinderung bei cis-Olefinen ausschließlich die Orientierung 28 mit $R_1=R_2=H$ und $R_3=R_4=CH_3$ eingenommen. Die Drehung aus dem Übergangszustand 28 erfolgt dann bevorzugt über den sterisch weniger beanspruchten Weg b. Bei trans-Olefinen existieren zwei gleichwertige Orientierungen im Übergangszustand 28. Mit $R_1=R_4=CH_3$ entsteht über Weg b das Cyclobutanderivat 29b, bei $R_2=R_3=CH_3$ bildet sich über Weg a das Cyclobutanderivat 29a [13].

Über die Cycloaddition eines Vinylkations, welches aus einem Vinylhalogenid durch Solvolyse unter Zusatz eines Silbersalzes erzeugt wird, berichteten erstmals HAMMEN und HANACK [14]. Als Vinylhalogenid wählten sie 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (30a), dessen leichte Solvolyse zum Vinylkation 31a bekannt ist [15]. Das Olefin Cyclohexen diente sowohl als Reaktionspartner für das Vinylkation als auch als Lösungsmittel für das Silbertetrafluoroborat. Dadurch wird eine Reaktion im homogenen Medium ermöglicht. Als Pufferbase fand Pyridin Verwendung. In 70-80% Ausbeute entsteht ein Gemisch aus 82% 8-Anisyl-7,7-dimethylbicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en (36a), 11% 1-Anisyl-1-fluor-2-methyl-1-propen (32a) und 7% 1-Anisyl-1-(2-fluorcyclohexyl)-2-methyl-1-propen (38a) (Schema 7: a, n=4).

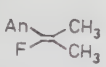
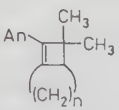
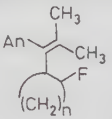
Schema 7



a: $R_1 = R_2 = CH_3$; b: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$ (E und Z); n = 3,4,5

Tabelle 1

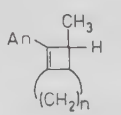
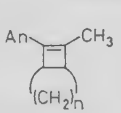
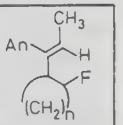
Reaktion von Vinylbromid 30a mit Olefinen und Silbertetrafluoroborat in Methylenchlorid [16,17]

Olefin				nicht ident.
Cyclopenten	5	-	68	22,4
Cyclohexen*	25 (11)	25 (82)	50 (7)	-
Cyclohepten	12	73	-	15
Z,E-2-Buten	2	40	-	

* Werte in Klammern beziehen sich auf die Reaktion ohne Methylenchlorid

Tabelle 2

Reaktion von Z- bzw. E-Vinylbromid 30b mit Olefinen und Silbertetrafluoroborat in Methylenchlorid [17,18].

Vinylbromid 30b	Olefin				
E	Cyclopenten	12	-	70	10
Z	Cyclopenten	19	-	58	9
E	Cyclohexen	15	19	57	5
Z	Cyclohexen	17	18	55	4
E	Cyclohepten	14	19	49	-
Z	Cyclohepten	14	17	47	-
E	Z,E-2-Buten	10	-	78	-
Z	Z,E-2-Buten	10	-	75	-

Im Rahmen weiterer Untersuchungen gelang es, diese Reaktion auch auf andere Olefine wie z.B. Cyclopenten, Cycloheptен und ein Gemisch aus Z- und E-2-Buten auszudehnen[16,17]. Da das Silbersalz in diesen Olefinen unlöslich ist, wurde Methylenchlorid als Lösungsmittel verwendet.

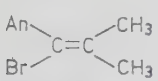
Im Falle des Cyclopentens besitzt das Cyclobuten 36a eine zu hohe Ringspannung. Als Hauptprodukt entsteht daher das Homoallylfluorid 38a. Ein weiteres Produkt mit ca. 20% Anteil konnte zu diesem Zeitpunkt noch nicht aufgeklärt werden.

Die anderen Olefine reagieren mit dem Vinylkation 31a in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Cyclobutenen 36a (Schema 7, Tabelle 1).

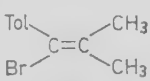
Als Vinylbromid wurde zusätzlich das Z- und E-1-Anisyl-1-brom-1-propen (30b) eingesetzt, um zu prüfen, ob das entstehende Vinylkation 31b ebenfalls eine Cycloaddition eingeht oder durch Eliminierung des ß-ständigen Protons bevorzugt zu 1-Anisyl-1-propin (33) reagiert. Es zeigte sich, daß bei der Umsetzung von 30b mit den Olefinen Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloheptен und einem Gemisch aus Z- und E-2-Buten in Methylenchlorid nur zwischen 10 und 20% des Acetylen 33 entstehen. Auch hier bilden die Cyclobutene 36b und 37 mit Ausbeuten von 20% bzw. 50-70% die Hauptprodukte. Mit Cyclopenten entsteht nur das Cyclobuten 37 (Schema 6, Tabelle 2) [17,18].

2 Aufgabenstellung

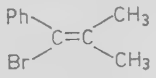
Cycloadditionen mit solvolytisch erzeugten Vinylkationen gingen bisher stets von sehr stark stabilisierten Vinylkationen aus. Im Rahmen dieser Arbeit war daher der Einfluß der Stabilität der Vinylkationen auf die Cycloadditionsreaktion zu untersuchen. Hierzu sollte der Anisylrest in dem Vinylbromid 30a durch weniger stark stabilisierende Reste wie den Tolyl-, Phenyl- und Mesitylrest ersetzt, die Verbindungen 39, 40 und 41 mit Silbersalzen und Olefinen umgesetzt und die Produkte analysiert werden.



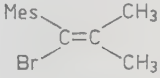
30a



39

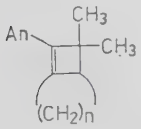


40

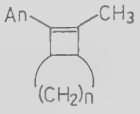


41

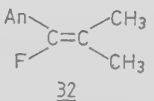
Bei der Verwendung von Silbertetrafluoroborat treten neben den Cyclobutenen 36 und 37 auch die fluorierten Verbindungen 32a und 38 auf (s. Schema 7 und Tabelle 1 u. 2). Die Bildung der Fluoride 32a und 38 erschwert die Isolierung der Cyclobutene, da die Trennung nur mit aufwendigen chromatographischen Verfahren möglich ist.



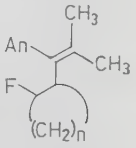
36



37



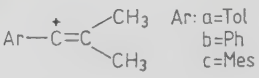
32



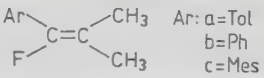
38

Weiterhin ist bei den weniger stark stabilisierten Vinylkationen 42 infolge ihrer erhöhten Reaktivität die Bildung der entsprechenden Vinylfluoride als Hauptprodukte zu erwarten. Daher sollte untersucht werden, ob Silbersalze mit den Anionen SbF_6^- oder PF_6^- keine fluorierten Produkte ergeben. Bei den Reaktionen mit diesen Salzen und dem Vinylbromid 30a werden die Olefine Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloheptен, Z- und E-Cycloocten sowie Z- und E-2-Buten eingesetzt. Die Reaktionen mit den Vinylkationen 42

sollen dagegen exemplarisch am Beispiel des Cyclohexens untersucht werden.

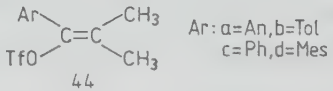


42



43

Von besonderem Interesse wären Reaktionsbedingungen, welche es erlauben, die Cycloaddition von Vinylkationen an Olefine ohne Silbersalze durchzuführen. Damit könnte ein eventuell auftretender Einfluß des Silbers auf die Produktbildung erkannt werden. Für eine Solvolyse in den völlig unpolaren Olefinen erscheinen nur Vinylderivate mit sehr guten Abgangsgruppen wie z.B. der Trifluormethansulfonat-Gruppe geeignet zu sein. Es sollten daher die zu den Vinylbromiden analogen 1-Aryl-2-methyl-1-propyl-1-yltriflate 44 synthetisiert und die Reaktionen dieser Verbindungen mit den oben genannten Olefinen untersucht werden.



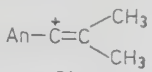
44

Zur Untersuchung des Silbereinflusses sollten die Solvolysen der Triflate 44 mit und ohne Zusatz eines Silbersalzes ausgeführt und die jeweiligen Produktverteilungen analysiert werden. Weiterhin war der Einsatz von anderen Metallionen wie z.B. dem Kupfer(I) oder dem Thallium(I) zur Erzeugung des Vinylkations 31a aus dem Vinylbromid 30a geplant.
Die Bildung der Produkte in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen soll ausführlich diskutiert werden.

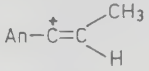
3 Reaktionen von Vinylhalogeniden mit Silbersalzen und Olefinen

3.1 Auswahl der Vinylhalogenide

Cycloadditionen mit solvolytisch erzeugten Vinylkationen wurden bisher nur mit den Vinylkationen 31a und 31b durchgeführt [17].



31a



31b

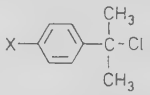
Durch den +M-Effekt der parasständigen Methoxygruppe besitzt der Anisylrest eine sehr stark stabilisierende Wirkung auf benachbarte kationische Zentren. Im Rahmen dieser Arbeit sollten erstmals auch weniger stark stabilisierte Vinylkationen für die Cycloaddition an Olefine verwendet werden.

Die Stabilität der Kationen läßt sich am besten durch die Variation des aromatischen Restes steuern. Zur Beurteilung der stabilisierenden Wirkung eines aromatischen Restes können die BROWNschen σ^+-Werte herangezogen werden. Diese Werte ergeben sich aus den kinetischen Daten der Solvolysen verschieden substituierter Cumylchloride [19]. Je stärker negativ der σ^+-Wert ist, um so stärker ist die stabilisierende Wirkung des aromatischen Restes auf das Kation. In Tabelle 3 sind die σ^+-Werte für den Anisyl-, Tolyl- und Phenylrest angegeben. Sie zeigen eine gleichmäßige Abnahme der stabilisierenden Wirkung von Anisyl über Tolyl zu Phenyl. Trotz der unterschiedlichen Systeme Benzylhalogenid zu Benzylkation bzw. Vinylhalogenid zu Vinylkation ist die qualitative Übereinstimmung der Effekte in beiden Systemen sehr gut [3]. Anhand der Vinylhalogenide 30a,

39 und 40 und der daraus erzeugbaren Kationen soll daher das Verhalten von unterschiedlich stabilisierten Vinylkationen exemplarisch untersucht werden.

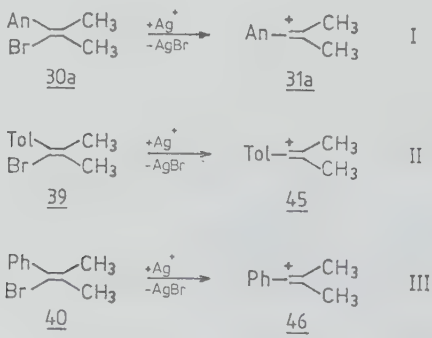
Tabelle 3

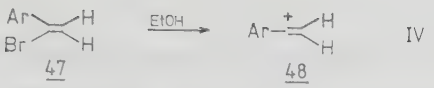
σ^+-Werte des Anisyl-, Tolyl- und Phenylrestes bestimmt aus Daten der Solvolyse von verschieden substituierten Cumylchloriden [19].



X =	σ^+
O-CH_3	-0.778
CH_3	-0.311
H	0.0

Die Variation des Arylrestes ist aus zwei Gründen von Interesse: Erstens ist mit der Abnahme der stabilisierenden Wirkung des aromatischen Restes in α-Arylvinylhalogeniden eine erhebliche Zunahme der Aktivierungsenergien für die Bildung von Vinylkationen und damit eine Abnahme der Solvolysegeschwindigkeit verbunden. Zur Beurteilung der relativen





47 48 IV

Ar: a=An, b=Tol
c=Ph, d=Mes

Geschwindigkeiten der Reaktionen I - III sind in Tabelle 4 die Solvolysedaten der entsprechenden α-Bromstyrole 47a-c (Reaktion IV) aufgeführt. Beim Übergang von Anisyl zu Phenyl sinkt die Geschwindigkeit der Reaktion IV um drei Zehnerpotenzen.

Tabelle 4

Solvolysedaten von α-Bromstyrolen: $ArCBr{=}CH_2$ in 80% Ethanol

Ar	T °C	k s^{-1}	k_{rel}	$H^{\neq}$ kJ/mol	Lit.
Mes	88	$1.54 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{5}$	105.3	20
An [a]	88	$0.76 \cdot 10^{-5}$	$8.7 \cdot 10^{3}$	116.2	15
Tol	88	$3.50 \cdot 10^{-8}$	40	129.0 [b]	20
Ph [c]	88	$8.70 \cdot 10^{-10}$	1	142.5	20,21

a: Wert von 120°C auf 88°C umgerechnet [22]

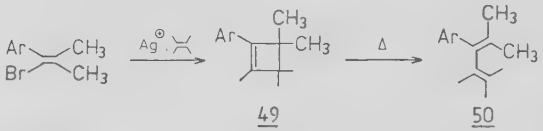
b: Wert ermittelt aus Daten von Lit. 28

c: Wert ermittelt aus Daten von Lit. 21

Zwar ist die Reaktion mit Silbersalzen wesentlich schneller als die Solvolyse in polaren Lösungsmitteln, doch dürfte der Gang der Reaktivität bei den Reaktionen I - III in der gleichen Größenordnung liegen. Damit sind für die Bildung der Vinylkationen 45 und 46 aus den Vinylbromiden 39 und 40 (Reaktion II und III) selbst unter Zusatz von Silbersalzen erhöhte Reaktionstemperaturen zu erwarten. Der Erhöhung der Reaktionstemperatur

sind jedoch Grenzen gesetzt, da bei höheren Reaktionstemperaturen (100-120°C) die zu erwartenden Cyclobutene 49 bereits unter den Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Butadienen 50 isomerisieren können (Schema 8). Mit den hier ausausgewählten Vinylbromiden soll untersucht werden, ob bei erhöhten Reaktionstemperaturen anstelle von Cyclobutenen 49 Diene 50 entstehen.

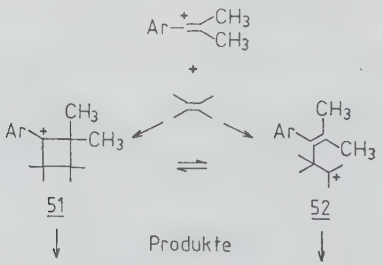
Schema 8



49 50

Zweitens treten im Verlauf der Cycloaddition eines Vinylkations an ein Olefin kationische Zentren auf (Schema 9), deren relative Stabilität entscheidend von der Art des Arylrestes bestimmt werden kann. Insbesondere den intermediär gebildeten Cyclobutylkationen 51 kommt eine Schlüsselrolle zu, da sie sowohl über die Eliminierung eines Protons in die entsprechenden Cyclobutene übergehen können, als auch in die Homoallylkationen 51 umlagern können. Daraus würden dann ebenfalls Diene

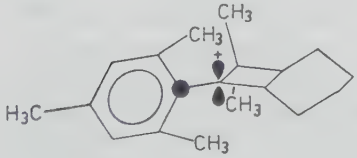
Schema 9



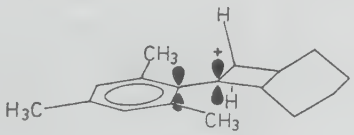
entstehen. Welcher Reaktionsweg eingeschlagen wird, kann entscheidend von der Stabilität des Cyclobutylkations 51 abhängen. So zeigen beispielsweise anisylsubstituierte Cyclobutylkationen unter Solvolysebedingungen keinerlei Neigung zur Umlagerung, während die entsprechenden phenylsubstituierten Cyclobutylkationen im hohen Maße umgelagerte Produkte bilden [23].
Zu diesem Aspekt sollen auch die Reaktionen mit dem Vinylbromid 41 beitragen. Nach den kinetischen Daten aus Tabelle 4 ist zu erwarten, daß sich das Vinylkation 53 aus dem Vinylbromid 41 (Reaktion V) mit ähnlicher Geschwindigkeit bildet wie das Vinylkation 31a nach Reaktion I.

41 53 V

Gleichzeitig führt die sterische Hinderung zwischen den beiden ortho-Methylgruppen des aromatischen Restes und den ß-Methylgruppen, wie Modellbetrachtungen zeigen, auf der Stufe des Cyclobutylkations 54a zu einer orthogonalen Anordnung des π-Systems des Aromaten und dem freien p-Orbital am kationischen Zentrum. Daraus ergibt sich eine minimale Stabilisierung des Kations 54a. Der Einfluß des Mesitylrestes auf die Produktverteilung sollte demnach dem des Phenylrestes ähneln.
Ist es dagegen möglich, mit dem 1-Brom-1-mesitylethen (47d) bzw. dem entsprechenden Vinylkation 48d eine Cycloaddition zu



54a

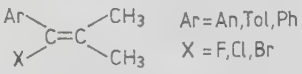


54b

erreichen, dann sollten wegen der geringeren sterischen Hinderung im Cyclobutylkation 54b ähnliche Produkte wie bei dem anisyl- und dem tolylsubstituierten System entstehen. Die Untersuchung der Reaktionen der beiden mesitylsubstituierten Kationen 53 und 48d ist deshalb von besonderem Interesse.

3.2 Synthese der Vinylhalogenide 30a, 39, 40, 41 und 61

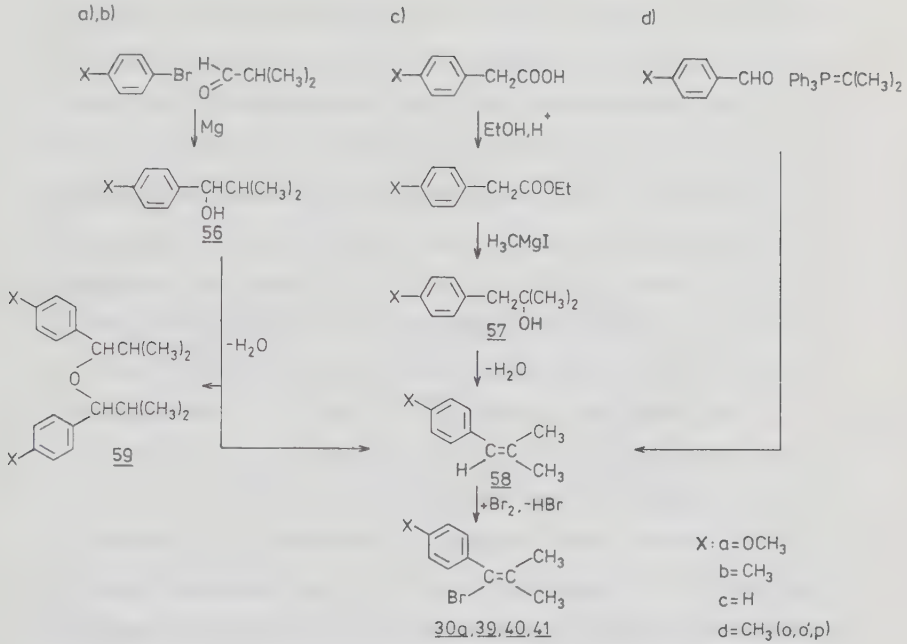
In der Literatur sind eine Reihe von Synthesen für α-Arylvinylhalogenide der allgemeinen Struktur 55 bekannt [15,24].



55

Die Synthesen der in dieser Arbeit verwendeten Vinylhalogenide werden deshalb nur kurz beschrieben (Schema 10 und 11).
Die Wahl der drei Wege zur Synthese der β,β-Dimethylstyrole 58 (Schema 10) hängt von der Zugänglichkeit der jeweiligen Ausgangsverbindungen ab.
Die Synthese der anisyl- und tolylsubstituierten Systeme geht von 4-Bromanisol bzw. 4-Bromtoluol aus, welches in einer GRIGNARD-Reaktion mit Isobutyraldehyd zu den entsprechenden Alkoholen 56a und 56b umgesetzt wird. Nach saurer Eliminierung erhält man die β,β-Dimethylstyrole 58a und 58b. Durch Bromierung und anschließende Dehydrobromierung mit Kalium-tert.-butanolat sind die Vinylhalogenide 30a und 39 in guten Ausbeuten zugänglich [15]. Auch die Synthese des Vinylhalogenids 40 kann auf diesem Weg erfolgen. Als Alternative bietet sich jedoch der Weg c) über den Ester der leicht zugänglichen Phenylessigsäure an. Durch GRIGNARD-Reaktion mit Methylmagnesiumbromid entsteht der Alkohol 57, welcher sich leicht zu dem Styrol 58c elimi-

Schema 10



nieren läßt. Die Bromierung und anschließende Dehydrobromierung liefert das Vinylbromid 40.

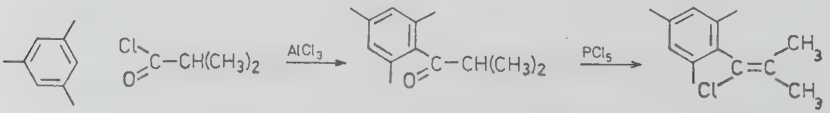
Der Vorteil des Weges c) gegenüber Weg a) bzw. b) liegt in dem einheitlicheren Verlauf der Eliminierung aus dem Alkohol 57 im Vergleich zu der Eliminierung aus dem Alkohol 56. Unter den typischen E1-Bedingungen der sauren Eliminierung reagiert das aus dem Alkohol 56 gebildete Benzylkation zu einem großen Prozentsatz mit noch nicht umgesetztem Alkohol 56 unter Bildung des Ethers 59. Das aus dem Alkohol 57 entstehende Kation ist weit instabiler und geht unter Abspaltung eines Protons sofort in hohen Ausbeuten in das Styrol 58c über.

Wegen der starken sterischen Hinderung verlaufen GRIGNARD-

Reaktionen an Brommesitylen nur in sehr schlechten Ausbeuten. Auch der Weg c) scheidet für die Synthese des Styrols 58d wegen der schlechten Zugänglichkeit der Mesitylenessigsäure aus. Daher wurde zunächst in einer GATTERMANN-Reaktion aus Mesitylen mit Zinkcyanid und Chlorwasserstoffsäure Mesitylaldehyd hergestellt [25]. Die WITTIG-Reaktion mit diesem Aldehyd und Isopropyltriphenylphophoniumbromid [26] ergibt direkt das Olefin 58d. Wegen des stark aktivierten Kerns und der hohen Zahl an bromierbaren Seitenketten wurde die Bromierung der Doppelbindung bei -30°C unter Lichtausschluß vorgenommen. Die Eliminierung mit Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol zum Vinylbromid 41 benötigt eine Reaktionszeit von 4 Tagen. Trotz der Bromierung bei tiefer Temperatur entstand ein Gemisch aus drei isomeren Bromiden. Die Abtrennung des Vinylbromides 41 ist jedoch durch Destillation mit einer Spaltrohrkolonne möglich. Die Gesamtausbeute liegt allerdings im Vergleich zu den anderen hier beschriebenen Vinylbromiden wesentlich niedriger.

Im Gegensatz zu dem Vinylbromid 41 ist das Vinylchlorid 61 (Schema 11) in einer zweistufigen Synthese leicht zugänglich. Zunächst wird mit Mesitylen und Isobuttersäurechlorid in einer FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung das Isopropylmesitylketon 60 hergestellt. Durch Umsetzung dieses Ketons mit Phosphorpentachlorid entsteht das Vinylchlorid 61 [27].

Schema 11



60 61

Aus dem Vergleich der kinetischen Daten von 1-Brom-1-mesitylethen und 1-Chlor-1-mesitylethen (Tabelle 5) ist zu erwarten, daß das Vinylchlorid 61 leicht zu dem Vinylkation 53 solvolysierbar ist. Die meisten Versuche mit dem Vinylkation 53 gingen deshalb von dem leicht zugänglichen Vinylchlorid 61 aus.

Tabelle 5

Solvolyse-Daten von 1-Halogen-1-mesitylethen MesCHal=CH_2 in 50% Methanol bei 88°C [28].

Hal	k/s^{-1}	k_{rel}
Cl	$2.73 \cdot 10^{-4}$	1
Br	$1.52 \cdot 10^{-2}$	56

Das für den Kontrollversuch benötigte 1-Brom-1-mesitylethen (47d) wurde freundlicher Weise von Herrn Dr. G. Hammen zur Verfügung gestellt und mußte daher nicht synthetisiert werden.

3.3 Auswahl der Silbersalze

Cycloadditionen mit solvolytisch erzeugten Vinylkationen erfordern den absoluten Ausschluß von Nucleophilen, die zu den Olefinen in Konkurrenz treten können. Die besten Ergebnisse werden daher erreicht, wenn die Vinylkationen mit Hilfe von Silbersalzen aus den entsprechenden Vinylhalogeniden erzeugt werden. Als Lösungsmittel sind die jeweiligen Olefine oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Methylenchlorid oder 1,2-Dichlorethan am besten geeignet. Die Anionen der Silbersalze dürfen natürlich ebenfalls keinerlei nucleophile Eigenschaften mehr besitzen. Gleichzeitig ist es wichtig, daß die Silbersalze in den genannten Lösungsmitteln ausreichend löslich sind.

Für die erste Cycloadditionsreaktion mit dem Vinylbromid 30a und Cyclohexen wurde daher Silbertetrafluoroborat verwendet [14]. Dieses Salz ist in Cyclohexen relativ gut löslich [29], so daß die Cycloadditionsreaktion im homogenen Medium ablaufen kann. Die Ergebnisse zeigen aber auch, daß selbst die sehr geringe Nucleophilie des Tetrafluoroboratanions die Bildung der organischen Fluoride 32a und 38a (s. Schema 7) nicht verhindern kann.

Diese Nebenreaktionen sollten durch die Auswahl anderer Silbersalze verhindert werden. Auch im Hinblick auf die geplanten Reaktionen mit den weniger stark stabilisierten Vinylkationen 45 und 46 erscheint die Einführung von inerteren Anionen im Silbersalz als absolut notwendig. Durch die erhöhte Reaktivität dieser Kationen ist es denkbar, daß die Reaktion mit dem Tetrafluoroboration unter Bildung der entsprechenden Vinylfluoride zur Hauptreaktion wird und daher keine Cycloadditionsprodukte mehr entstehen.

In die engere Auswahl kamen folgende Silbersalze: Silbertrifluormethansulfonat, Silberhexafluorophosphat und Silberhexafluoroantimonat.

Das Triflatanion zeichnet sich durch sehr geringe Nucleophilie aus. Silbertriflat ist jedoch weder in Olefinen noch in chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich. Versuche, die Cycloaddition im inhomogenen Medium ablaufen zu lassen, ergaben jedoch nur schlecht reproduzierbare Ergebnisse [14]. Nach einigen eigenen Vorversuchen schied dieses Salz aus.

Die Silbersalze der komplexen Anionen PF_6^- und SbF_6^- haben ähnliche Eigenschaften wie das Silbertetrafluoroborat. Beide Salze sind in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut löslich [29].

Untersuchungen über die LEWIS-Acidität von Bortrifluorid, Phosphorpentachlorid und Antimonpentafluorid in flüssigem Fluorwasserstoff ergaben für die beiden Pentafluoride wesentlich höhere LEWIS-Säurestärken als für das Bortrifluorid [30]. Weitere Untersuchungen zeigten, daß Bortrifluorid mit dem Hexafluoroantimonatanion keine Reaktion im Sinne von Gleichung VI eingeht [31,32].

$$BF_3 + SbF_6^- \rightleftarrows BF_4^- + SbF_5 \quad (VI)$$

Die erhöhte Stabilität des Hexafluorophosphat- und Hexafluoroantimonations gegenüber dem Tetrafluoroboration ergibt sich auch aus kinetischen Untersuchungen der Zersetzung von Triethyloxoniumsalzen mit diesen Anionen. Mit dem Tetrafluoroboration tritt der Zerfall der Triethyloxoniumkationen nach Gleichung VII sehr schnell ein. Die Salze der Hexafluorophosphat- und Hexafluoroantimonationen sind dagegen wesentlich stabiler [33,34].

$$R_3O^+ZF_n^- \longrightarrow R_2O + R\text{-}F + ZF_{n-1} \quad (VII)$$

(Z=B, n=4; Z=P,Sb, n=6

Diese Untersuchungen lassen die Salze Silberhexafluorophosphat und Silberhexafluoroantimonat für die geplanten Cycloadditionsreaktionen als sehr geeignet erscheinen.

3.4 Reaktion mit 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (30a)

3.4.1 Durchführung der Reaktion und Identifizierung der Produkte

Die Reaktionen des Vinylbromides 30a mit Silberhexafluorophosphat bzw. Silberhexafluoroantimonat und Olefinen erfolgen analog

zu den bereits für Silbertetrafluoroborat ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen [14,16-18]. Als Olefine werden Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloheptен, Z- und E-Cycloocten sowie Z- und E-2-Buten verwendet.

Die stark hygroskopischen Silbersalze werden zunächst mit Benzol im Vakuum azeotrop getrocknet. Eine Trocknung mit Toluol, wie sie beim Silbertetrafluoroborat durchgeführt wurde, ist bei diesen Salzen nicht zu empfehlen, da beide Salze sehr stabile Komplexe mit Toluol eingehen. Das Toluol quantitativ zu entfernen ist deshalb äußerst schwierig. Geringe Spuren an Toluol führen aber bereits zur Bildung von FRIEDEL-CRAFTS-Addukten mit dem Vinylkation. Die Benzolkomplexe sind thermisch offenbar leichter spaltbar, wodurch eine vollständige Entfernung des Benzols möglich wird. Versuche, die Silbersalze mit Tetrachlorkohlenstoff azeotrop zu trocknen und so von vornherein Nebenreaktionen mit nicht vollständig entferntem Lösungsmittel auszuschließen schlugen leider fehl. Feuchtes Silberhexafluoroantimonat reagiert mit Tetrachlorkohlenstoff sehr heftig unter Bildung von Silberchlorid und Zersetzung des komplexen Anions.

Die getrockneten Silbersalze werden in Methylenchlorid und einem Teil des Olefins gelöst und die Lösung aus Vinylbromid 30a und Pyridin als Pufferbase (Mol-Verhältnis Silbersalz : Vinylbromid : Pyridin = 1.2 : 1 : 1) in dem Rest des jeweiligen Olefins unter starkem Rühren langsam zugetropft. Zur vollständigen Umsetzung rührt man bei den flüssigen, cyclischen Olefinen Olefinen ca. 20 h bei Raumtemperatur. Bei den Reaktionen mit den 2-Butenen wird das Silbersalz zusammen mit der gesamten Menge an Olefin vorgelegt und eine Lösung aus Vinylbromid 30a und Pyridin in Methylenchlorid zugetropft. Mit einem auf -30°C

gekühlten Rückflußkühler wird das Entweichen der Olefine (Z-2-Buten Sdp = 3.7°C, E-2-Buten Sdp = 0.9 °C) verhindert. Die Reaktionstemperatur bleibt damit ungefähr bei der Siedetemperatur des jeweiligen Olefins. Die Reaktionszeit beträgt wie bei den cyclischen Olefinen ebenfalls ca. 20 h.

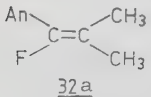
Die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Produktgemische erfolgte mittels analytischer Gaschromatographie (Glaskapillarsäulen, FID) über die Integration der Peakflächen. Die dabei erhaltenen Prozentzahlen beziehen sich allerdings nur auf die flüchtigen Bestandteile. Eine Bestimmung des Polymeranteils wurde nur bei den Reaktionen mit Cyclopenten und Silberhexafluoroantimonat vorgenommen, weil dort das stark dunkel gefärbte Produktgemisch auf einen sehr hohen Polymeranteil hindeutete. Zur qualitativen Bestimmung des Polymeranteils wurden die höhermolekularen Anteile über eine kurze Kieselgelsäule abgetrennt und die Gewichtsdifferenz festgestellt.

Die Isolierung der reinen Komponenten erfolgte in den meisten Fällen über Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether 30-50 und Cyclohexan als mobiler Phase. In einigen wenigen Fällen wurde auch präparative Gaschromatographie angewandt. Für die Strukturzuordnung wurden ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren herangezogen. Über die GC/MS-Kopplung war die Bestimmung der Molekülmassen aller Reaktionsprodukte möglich.

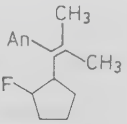
3.4.2 Reaktion mit Cyclopenten

Wie Tabelle 1 (Seite 11) zeigt, entsteht bei der Umsetzung des Vinylbromides 30a mit Silbertetrafluoroborat und Cyclopenten

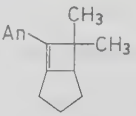
das Homoallylfluorid 62 mit 68% als Hauptprodukt. Das Vinylfluorid 32a bildet sich zu 5%. Ein Cyclobuten 63 ist nicht nachweisbar [16]. Das GC/MS zeigt jedoch die Bildung von drei



32a



62



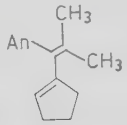
63

weiteren, formal zu dem Cyclobuten 63 isomeren Verbindungen der Masse 228. Ihr Anteil beträgt 22%, 4% und 3%. Eine Strukturzuordnung gelang bei den Versuchen mit Silbertetrafluoroborat nicht [16]. Mit der Verwendung von Silberhexafluorophosphat bzw. -antimonat sollte die Bildung der Fluoride 32a und 62 unterdrückt und die Reaktion in Richtung auf die noch unbekannten Produkte gelenkt werden.

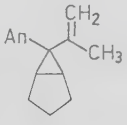
Das Reaktionsgemisch war im Gegensatz zu der Reaktion mit $AgBF_4$ sehr stark dunkel gefärbt und verhältnismäßig zähflüssig. Beides deutete auf einen sehr hohen Polymeranteil hin. Nach Abtrennung der Polymeren ergab sich eine Gesamtausbeute an flüchtigen Produkten von ca. 13%. Diese verteilt sich zu 8%, 3% und 2% auf die oben genannten Produkte der Masse 228. Die Fluoride 32a und 62 sind nicht mehr nachweisbar. Leider war mit der Verwendung der inerteren Silbersalze auch keine Isolierung der unbekannten Verbindungen möglich. Zwei dieser Isomere konnten jedoch folgendermaßen aufgeklärt werden: Die Bildung des Homoallylfluorides 62 bei der Reaktion mit Silbertetrafluoroborat legt die Vermutung nahe, daß es sich bei einem der Reaktionsprodukte mit der Masse 228 um das Dien 64 handelt.

Diese Verbindung wurde deshalb in einer unabhängigen Synthese als Vergleichssubstanz hergestellt (s. Kapitel 3.4.2.1). Mit

Hilfe von Mischspritzen konnte die Identität des Diens 64 mit dem bei der Reaktion mit $AgBF_4$ zu 4% ($AgSbF_6$ 2%) entstehenden Produkt gaschromatographisch nachgewiesen werden.
Die Strukturzuordnung des zweiten Produktes ($AgBF_4$ 22%, $AgSbF_6$ 8%) war schließlich über die Reaktion des Triflates 96 mit Cyclopenten (s. Kapitel 4.4.2) möglich. Das dort als Hauptprodukt gebildete Cyclopropanderivat 65 zeigt im Gaschromatogramm die gleiche Retentionszeit wie die genannten Substanz. Außerdem stimmt das ^{1}H-NMR-Spektrum einer noch verunreinigten, aus der Reaktion mit Silbersalzen erhaltenen Probe [16] gut mit dem ^{1}H-NMR-Spektrum von 65 (Abb. 17) überein. Beide Verbindungen können damit als identisch angesehen werden.
Die Aufklärung des dritten Isomeren (bei beiden Reaktionen 3%) gelang bisher nicht.



64

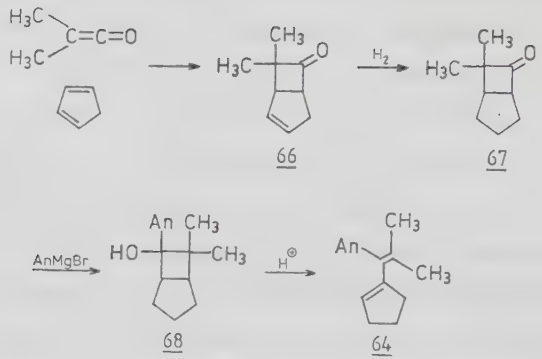


65

3.4.2.1 Synthese von 1-Anisyl-1-(1-cyclopentenyl)-2-methyl-1-propen (64)

Die Synthese von 1-Anisyl-1-(1-cyclopentyl)-2-methyl-1-propen (64) ist in Schema 12 wiedergegeben. Im ersten Schritt wird durch Umsetzung von Dimethylketen mit Cyclopentadien 7,7-Dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (66) [35] hergestellt. Die Hydrierung von 66 mit Palladium/Aktivkohle in absolutem Essigester [36] führt zu 7,7-Dimethylbicyclo[3.2.0]heptanon-6 (67). Anschließende GRIGNARD-Reaktion des Ketons 67 mit Anisylmagnesiumbromid ergibt den Alkohol 68. Durch saure Eliminierung mit

Schema 12



Toluolsulfonsäure in Toluol ist das Dien 64 in guten Ausbeuten zugänglich.

In Abbildung 1 ist das ^{1}H-NMR-Spektrum des Diens 64 wiedergegeben. Deutlich zu erkennen ist bei 5.46 ppm das Signal des olefinischen Protons. Die Verschiebung der Signale der beiden Methylgruppen nach 1.65 ppm und 1.93 ppm zeigt die Bindung dieser Gruppen an ein sp^{2}-hybridisiertes C-Atom.

Abbildung 1

60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Diens 64

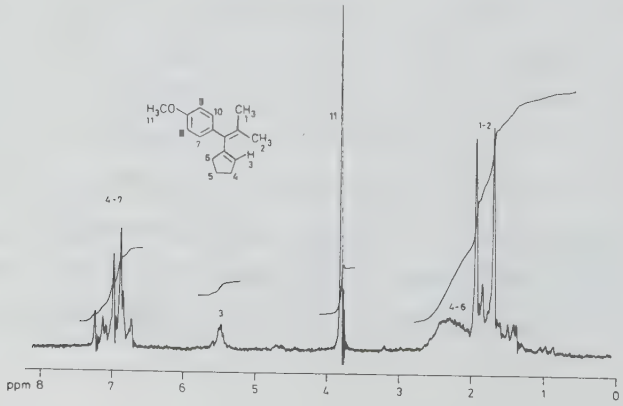
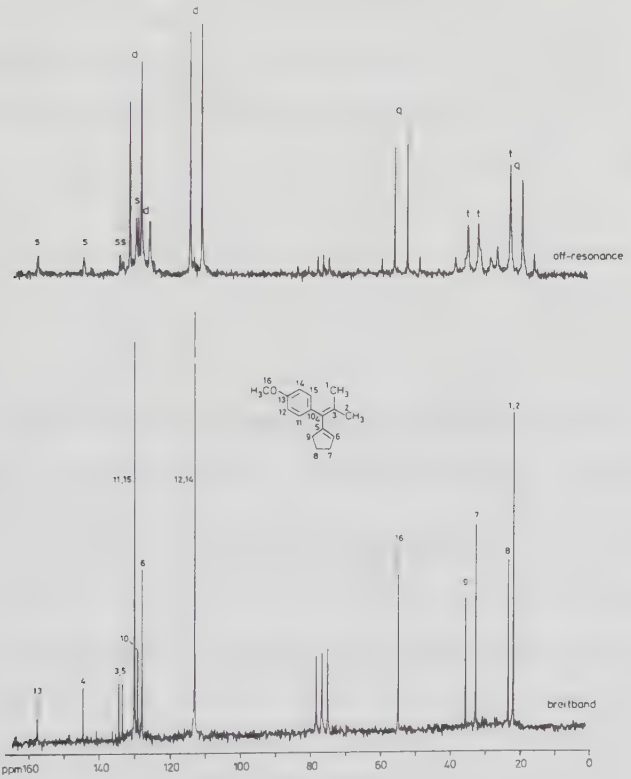


Abbildung 2

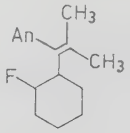
20 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum des Diens 64



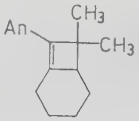
Die endgültige Absicherung der Struktur ergibt sich aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum (Abbildung 2). Neben den vier Signalen der Anisylgruppe treten im olefinisch-aromatischen Bereich vier weitere Signale auf. Eines dieser Signale wird im off-resonance Spektrum zum Dublett aufgespalten und ist somit dem tertiären, olefinischen C-Atom zuzuordnen. Die Zuordnung der anderen Signale ergibt sich durch Berechnung der ^{13}C-chemischen Verschiebungen mit Hilfe von empirischen Inkrementen [37] und Vergleich mit den experimentellen Daten.

3.4.3 Reaktion mit Cyclohexen und Cyclohepten

Setzt man das Vinylbromid 30a mit Cyclohexen und Silbertetrafluoroborat in Methylenchlorid um, so steigt der Anteil der Fluoride 32a und 69 im Vergleich zu der Umsetzung ohne Methylenchlorid erheblich an, während der Anteil des Cyclobutens 70 stark abfällt. (Tabelle 1, Seite 11) [16].



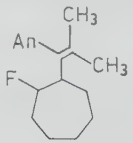
69



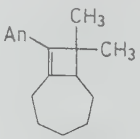
70

Mit Silberhexafluorophosphat und Methylenchlorid als Lösungsmittel ist das Cyclobuten 70 mit 95% wieder das Hauptprodukt. Es entsteht kein Vinylfluorid 32a, und das Homoallylfluorid 69 tritt nur noch mit maximal 5% auf. Bei Verwendung von Silberhexafluoroantimonat entsteht überhaupt kein organisches Fluorid mehr.

Cyclohepten bildet mit dem Vinylkation 31a in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat bereits zu 73% das Cyclobuten 71. Ein Homoallylfluorid 72 tritt hier nicht auf. Das Vinylfluorid 32a entsteht zu 12% neben einem weiteren Produkt mit 15% Anteil [16].



72



71

Mit Silberhexafluoroantimonat bildet sich nur noch das Cyclobuten 71 (85%) und das bisher nicht identifizierte Produkt mit 15%. Aus dem GC/MS ergibt sich für dieses Produkt eine Masse von 256. Damit muß es sich um ein Isomeres des Cyclobutens 71

handeln. Eine Strukturzuordnung gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.

Sowohl mit Cyclohexen als auch mit Cyclohepten läßt sich bei der Reaktion mit $AgSbF_6$ im Vergleich zu der Reaktion mit $AgBF_4$ kein erhöhter Polymeranteil feststellen.

3.4.4 Reaktionen mit Z- und E-Cycloocten

Mit diesen beiden Olefinen soll der Einfluß der Ringspannung des Olefins auf die Cycloadditionsreaktion untersucht werden. Stark gespannte Olefine wie das E-Cycloocten sind sehr gute Komplexbildner für Silberionen [38]. Eine Komplexierung des Silberions kann aber die Reaktion des Silbers mit dem Vinylbromid 30a und damit die Bildung des Vinylkations 31a erheblich beeinflussen.

Zur Illustration der starken Komplexbildung des Silbers mit E-Cycloocten im Vergleich zu dem Z-Isomeren und den anderen hier verwendeten Olefinen sind in Tabelle 6 die Gleichgewichts-

Tabelle 6

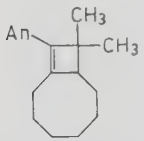
Gleichgewichtskonstanten von Silber-Olefin-Komplexen [38]

Olefin	k_1(1/mol)*
Cyclopenten	7.3
Cyclohexen	3.6
Cycloheptен	12.8
Z-Cycloocten	14.4
E-Cycloocten	>1000
Z-2-Buten	5.4
E-2-Buten	1.4

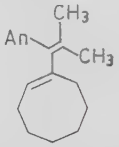
* gaschromatographisch bestimmt an $AgNO_3$-Ethylenglykolsäulen

konstanten der entsprechenden Silber-Olefin-Komplexe angegeben.

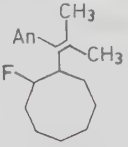
Z-Cycloocten verhält sich bei der Reaktion des Vinylbromids 30a mit Silbersalzen wie die anderen ungespannten Olefine Mit Silbertetrafluoroborat bildet sich zu 49% das Cyclobuten 73. Das Vinylfluorid 32a hat einen Anteil von 22%.
Wird Silberhexafluoroantimonat verwendet, so entsteht das Cyclobuten 73 zu 71% und es tritt kein Vinylfluorid 32a mehr auf.



73



74



75

Die Struktur des Cyclobutens 73 ist durch Vergleich des ^{1}H-NMR-Spektrums mit den ^{1}H-NMR-Spektren der bekannten, homologen Cyclobutene 70 und 71 [16], durch die Masse 270 und die thermische Isomerisierung zu dem Dien 74 bewiesen. Die ^{1}H-NMR-Spektren des Cyclobutens 73 und des Diens 74 sind in Abbildung 3 und Abbildung 4 wiedergegeben.

Abbildung 3
60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Cyclobutens 73

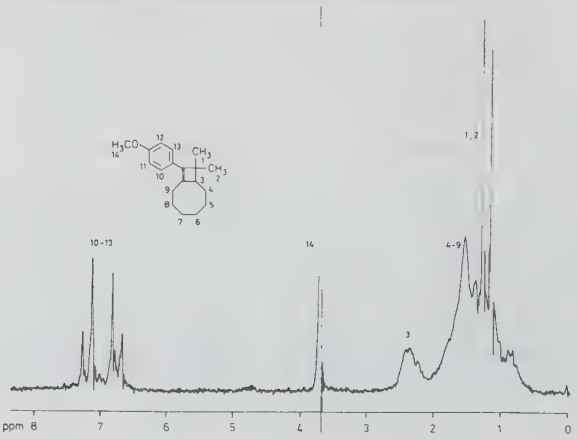
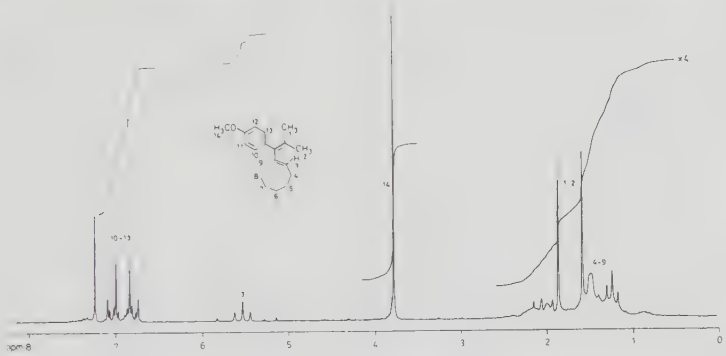


Abbildung 4

90 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Diens 74

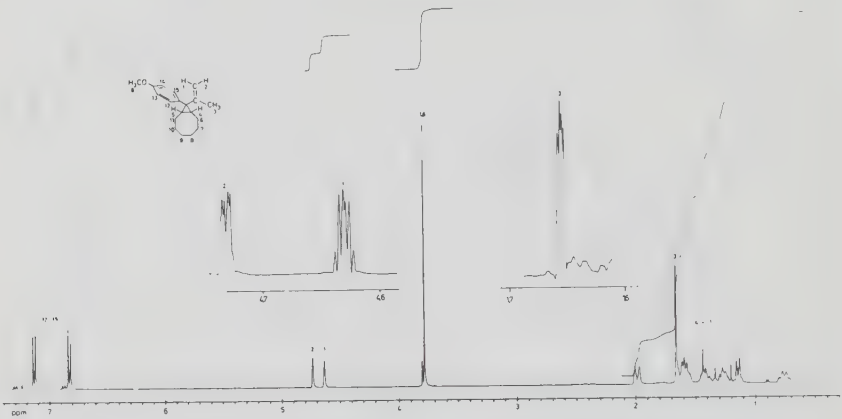


Sowohl bei der Reaktion mit Silbertetrafluoroborat als auch mit Silberhexafluoroantimonat tritt noch ein weiteres Produkt auf. Sein Anteil liegt bei 23% bzw. 24%.

Nach den Ergebnissen aus der Reaktion des Vinylbromids 30a mit Silberhexafluoroantimonat und den Olefinen Cyclopenten und Cyclohexen ist von vornherein auszuschließen, daß es sich bei diesem zusätzlichen Produkt um das Homoallylfluorid 75 handelt. Die Masse von 270 läßt auf ein Isomeres des Cyclobutens 73 schließen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Substanz zeigt gegenüber den NMR-Spektren des Cyclobutens 73 und des Diens 74 einige Besonderheiten (Abbildung 5). Im aliphatischen Bereich tritt neben mehreren breiten Multipletts nur noch ein intensives Signal bei 1.65 ppm auf. Damit kann nur noch eine Methylgruppe der Vinylkomponente in unveränderter Form im Molekül vorhanden sein. Die Tieffeld-Verschiebung nach 1.65 ppm deutet auf die Nachbarschaft zu einem sp^2-hybridisierten C-Atom hin. Durch starke Spreizung erkennt man im 400 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 5) eine deutliche Aufspaltung des Signals dieser Methylgruppe

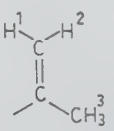
Abbildung 5

400 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Cyclopropanderivates 78



mit einer Kopplungskonstanten von 0.7 Hz und einer Kopplungskonstanten von 1.4 Hz. Diese Kopplungskonstanten liegen im Bereich von long-range-Kopplungen über eine Doppelbindung (^{4}J). Die gleichen Kopplungskonstanten finden sich zusammen mit einer weiteren Kopplung von 2.1 Hz in den beiden olefinischen Signalen bei 4.6 ppm und 4.8 ppm wieder. Die Lage dieser Signale und die Kopplungskonstanten von 2.1 Hz deutet auf primäre, olefinische Protonen hin. Aus der Analyse der Kopplungskonstanten der Methylgruppe und der olefinischen Signale sowie Vergleich mit Literaturdaten [39] müssen die drei Signale zu einer Isopropenylgruppe gehören (Schema 13).

Schema 13.



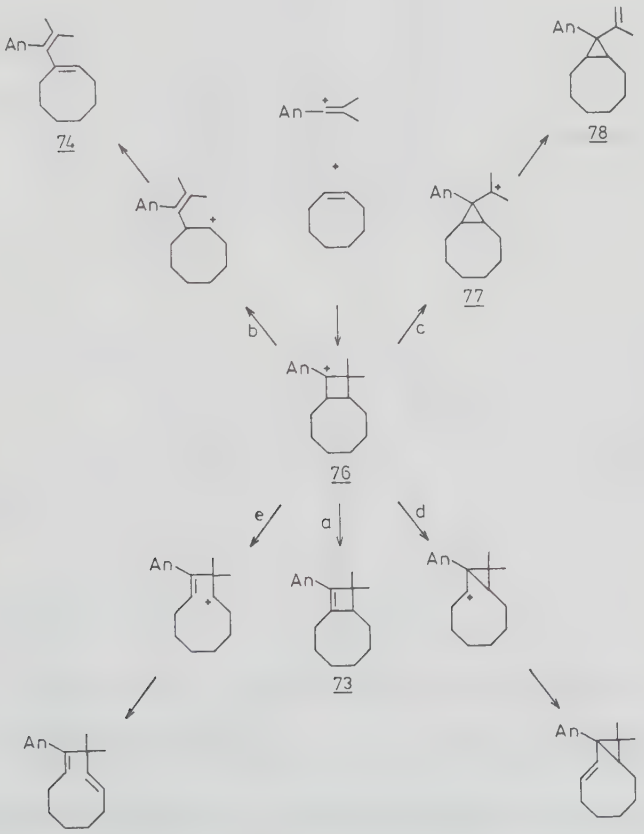
$^{2}J_{1,2} = 2.1$ Hz

$^{4}J_{2,3} = 0.7$ Hz

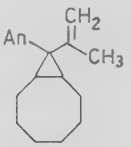
$^{4}J_{1,3} = 1.4$ Hz

Geht man formal von der Bildung eines Cyclobutylkations 76 im Verlauf der Cycloaddition aus, so kann sich dieses Kation auf den in Schema 14 gezeigten Wegen a-e umlagern oder stabilisieren. Diese Betrachtung soll einer mechanistischen Diskussion nicht vorgreifen, sondern nur alle denkbaren Produkte aufzeigen.

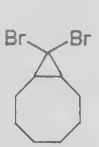
Schema 14



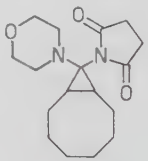
Nur der Weg c) führt über das Cyclopropylmethylkation 77 zu einer Verbindung 78 mit Isopropenylrest. Der genaue Strukturbeweis müßte die vollständige Zuordnung aller Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum beinhalten. Der aliphatische Bereich des ^{1}H-NMR-Spektrums ist aber sehr komplex (Abbildung 6), so daß eine vollständige Analyse der Kopplungskonstanten und damit Zuordnung der Protonen unmöglich erscheint. Auffällig sind jedoch die Signale bei 0.75 ppm und 1.99 ppm. Diese Signale sind wohl typisch für Bicyclo[6.1.0]systeme, denn sie treten auch in den Spektren von 9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan (79) (Abbildung 7) und von Aminobicyclo[6.1.0]nonan 80 [40] auf (Tabelle 7).



78



79



80

Tabelle 7

^{1}H-NMR-Daten von Bicyclo[6.1.0]nonan-Systemen

Verbindung	^{1}H-Signale / ppm
78	0.75 (m) 2H, 1.10 - 1.17 (m) 13H, 1.99 (m) 2H
79	1.11 (m) 2H, 1.30 - 1.65 (m) 10H, 2.01 (m) 2H
80	0.99 (m) 2H, 1.24 - 1.73 (m) 10H, 2.08 (m) 2H [40]

Durch die Intensität müssen beide Signale jeweils von den Resonanzen zweier Protonen stammen. Die Zuordnung erfolgte am Beispiel des 9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan (79) mit Hilfe von selektiven Entkopplungsexperimenten im ^{13}C-NMR-Spektrum, da von dem Cyclopropanderivat 78 für diese Methode zu wenig Substanz zur Verfügung stand.

Abbildung 6

Aliphatischer Bereich des ^{1}H-NMR-Spektrums von 78 (400 MHz)

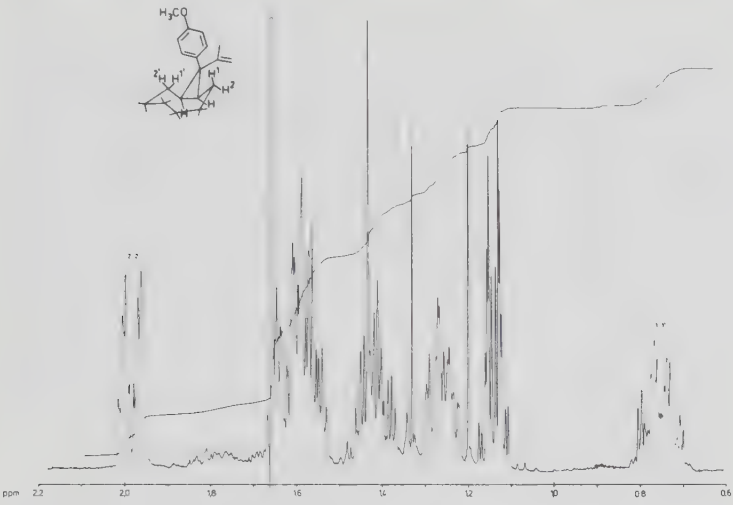
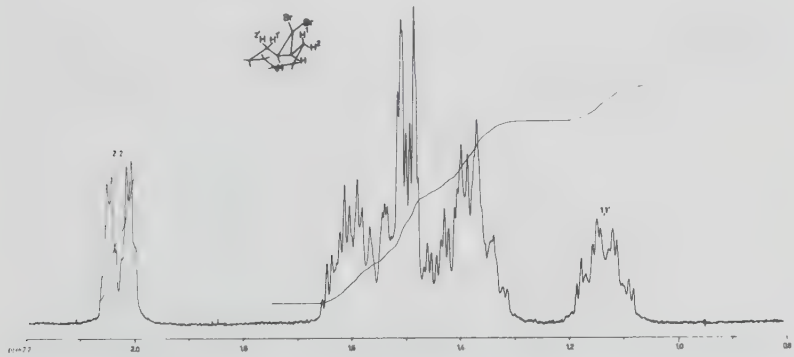


Abbildung 7

400 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von Dibrombicyclo[6.1.0]nonan (79)



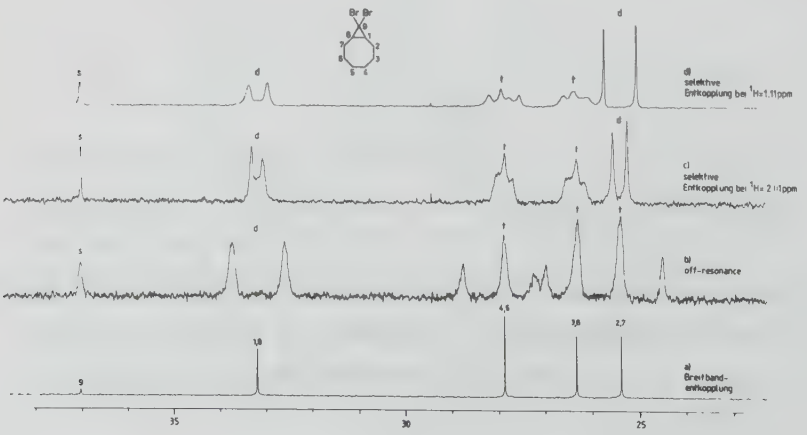
Aufgrund der Spiegelebene des Bicyclo[6.1.0]nonan-Systems zeigt das breitbandentkoppelte ^{13}C-Spektrum von 79 nur fünf Signale (Abbildung 8a). Im off-resonance-Spektrum sind ein Singulett,

ein Dublett und drei Tripletts zuerkennen (Abbildung 8b). Strahlt man während der Messung des ^{13}C-Spektrums selektiv mit der Frequenz des Protonensignales bei 2.01 ppm ein, dann bricht die direkte Kopplung zwischen diesen Protonen und dem zugehörigen Kohlenstoffatom zusammen. Für alle anderen Kohlenstoffatome herrschen off-resonance-Bedingungen. Das Spektrum in Abbildung 8c zeigt weiterhin ein Singulett, ein Dublett und zwei Tripletts. Das dritte Triplett des off-resonce-Spektrums (8b, 25.4 ppm) wird jedoch zum Dublett. Das gleiche Verhalten ergibt sich bei Einstrahlung auf das ^{1}H-Signal bei 1.11 ppm (Abbildung 8d). Beide Protonensignale stammen somit von der gleichen CH_2-Gruppe. Die extrem unterschiedliche chemische Verschiebung kann nur durch die direkte Nachbarschaft zum Cyclopropanring erklärt werden.

Der Cyclooctanring liegt im allgemeinen in einer Sessel-Boot-Konformation vor [41]. Diese Konformation existiert nach Modell-

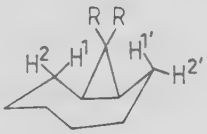
Abbildung 8

100 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum von 9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan (79)



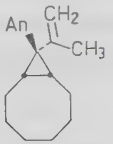
betrachtungen auch im Bicyclo[6.1.0]nonan-System (Schema 15). Dabei stehen die beiden Protonen H^1 und $H^{1'}$ im Mittel über der Ebene des Cyclopropanringes. Die beiden Protonen H^2 und $H^{2'}$ kommen über den Kanten des Dreirinnges zu stehen. Durch die magnetische Anisotropie des Cyclopropanringes werden die Protonen über den Kanten des Dreirinnges entschirmt, während die Protonen über der Ebene des Cyclopropanringes abgeschirmt werden [42]. Auf diese Weise erklärt sich die stark unterschiedliche chemische Verschiebung der zum Cyclopropanring nachbarständigen Protonen.

Schema 15

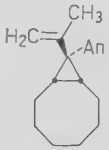


Durch dieses charakteristische Verhalten kann die Bicyclo[6.1.0]-nonan-Struktur für die hier isolierte Verbindung 78 als gesichert angesehen werden.

Ungeklärt ist zunächst noch die Stellung des Anisylrestes in Bezug auf den Cyclooctylrest, d.h. es existieren zwei Isomere: Das syn-(endo-)Isomere 78a und das anti-(exo-)Isomere 78b.



78a



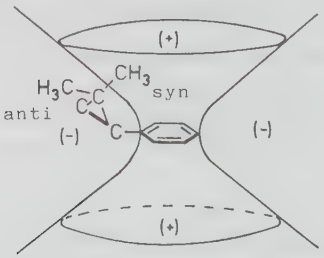
78b

Beide Verbindungen sind diastereomer zueinander und müßten sich daher gaschromatographisch trennen lassen. Da aber im Gaschromatogramm neben dem Cyclobuten 73 nur noch ein Produkt auftritt, kann auch nur eines der beiden Isomeren gebildet werden. Eine

Zuordnung, um welches der beiden Isomere es sich bei der hier isolierten Verbindung handelt, ist über die chemische Verschiebung der Protonen H^1, $H^{1'}$ möglich. Neben dem Anisotropieeffekt des Cyclopropanringes muß hier ein zusätzlicher Effekt hinzukommen, da diese Protonen im Vergleich zu den Protonen der anderen beiden Bicyclo[6.1.0]nonan-Systeme 79 und 80 um 0.25 ppm nach hohem Feld verschoben sind (Tabelle 7). Bei dem zusätzlichen Effekt muß es sich um die Anisotropie des Anisylrestes handeln. Die Wirkung des Anisotropieeffektes von Arylresten auf nachbarständige Alkylgruppen in Cyclopropanderivaten haben CLOSS und MOSS untersucht [43]. Dabei zeigte sich für syn-Methylgruppen eine starke Abschirmung, während anti-Methylgruppen entschirmt werden. Die Wirkung des Anisotropieeffektes ist in Abbildung 9 am Beispiel des 2,2-Dimethyl-1-phenylcyclopropan dargestellt.

Abbildung 9

Anisotropieeffekt des Phenylrestes in 2,2-Dimethyl-1-phenylcyclopropan [43]



syn-Methylgruppe : 0.79 ppm

anti-Methylgruppe: 1.22 ppm

Die zusätzliche chemische Verschiebung der Protonen H^1 und $H^{1'}$ deutet demnach auf die syn-(endo-)Stellung des Anisylrestes in Bezug auf den Cyclooctylring hin, so daß von der Bildung des Isomeren 78a ausgegangen werden kann. Durch die besondere Kon-

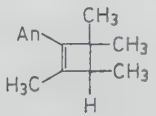
formation des Bicyclo[6.1.0]nonan-Systems wirkt sich die Anisotropie des Anisylrestes offenbar nur auf die Protonen H^1, $H^{1'}$ aus. Die Protonen H^2 und $H^{2'}$ erfahren praktisch keinen Effekt.

E-Cycloocten zeigt ein völlig anderes Verhalten wie das Z-Isomere. Mit Silbertetrafluoroborat tritt nur sehr langsam eine Fällung von Silberbromid ein. Das Hauptprodukt ist hier das Vinylfluorid 32a mit 85%. Das Cyclobuten 73 bildet sich zu maximal 8%. Das Cyclopropanderivat 78a ist nicht nachweisbar. Bei der Reaktion mit Silberhexafluoroantimonat kann keinerlei Bildung von Silberbromid und damit Umsetzung des Vinylbromides 30a festgestellt werden.

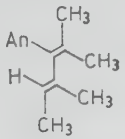
3.4.5 Reaktion mit Z- und E-2-Buten

Die bisher mit 2-Buten durchgeführten Cycloadditionen gingen stets von einem Gemisch der Z- und E-Isomeren aus [16]. Im Rahmen dieser Arbeit fanden die reinen Isomeren Verwendung. Als Silbersalze wurden sowohl Silbertetrafluoroborat als auch Silberhexafluoroantimonat eingesetzt.

Mit Silbertetrafluoroborat tritt bei beiden Olefinen das Cyclobuten 81 als Hauptprodukt auf (60%). Der Anteil des Vinylfluorides 32a ist bei E-2-Buten mit 25% wesentlich größer als bei Z-2-Buten (1%). Zusätzlich entstehen bei beiden Olefinen noch drei weitere Produkte. Die prozentuale Zusammensetzung ist in Tabelle 8 aufgeführt. Die Fragmentierungsschemata der über GC/MS-Kopplung erhaltenen Massenspektren zeigen, daß bei beiden

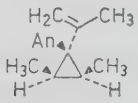


81

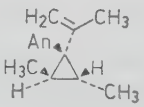


82

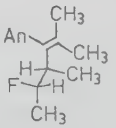
Olefinen die gleichen Produkte entstehen. Eines dieser Produkte besitzt die Masse 216 und ist somit als Isomeres des Cyclobutens 81 anzusehen. Da sowohl das Dien 82 durch thermische Valenzisomerisierung des Cyclobutens 81 als auch die beiden Cyclopropanderivate 83 und 84 aus der Reaktion des Triflates 96 mit Z- bzw. E-2-Buten (s. Kapitel 4.4.5) zugänglich waren, konnten diese Strukturen für die hier diskutierte Verbindung ausgeschlossen werden. Bei den beiden anderen Verbindungen muß es sich aufgrund der Masse 236 und der leichten Abspaltung von HF im Massenspektrometer (M^+-20) um fluorierte Additionsprodukte aus dem Vinylkation 31a und dem Olefin handeln. Wahrscheinlich bildet sich auch hier wie bei Cyclopenten und Cyclohexen ein Homoallylfluorid 85. Die Massenspektren lassen jedoch keine endgültige Strukturaussage zu.



83



84



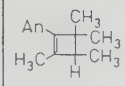
85

Eine Isolierung der drei Produkte und damit Aufklärung der Struktur war aufgrund des geringen Anteils dieser Verbindungen am Produktgemisch nicht möglich.

Mit Silberhexaflouroantimonat entstehen keinerlei organische Fluoride mehr. Die einzigen Produkte sind das Cyclobuten 81 und die dazu isomere, strukturell bisher nicht aufgeklärte Verbindung. Die prozentuale Zusammensetzung bei der Reaktion mit Z- und E-2-Buten ist ebenfalls in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

Reaktion von Vinylbromid 30a mit Silbersalzen und den 2-Butenen

Olefin	Silber-salz			nicht aufgeklärt Masse		
				216	236	236
Z-2-Buten	$AgBF_4$	1	56	3	8	19
	$AgSbF_6$	-	80	-	-	14
E-2-Buten	$AgBF_4$	25	59	6	9	5
	$AgSbF_6$	-	85	-	-	7

3.4.6 Zusammenfassung der Reaktionen des Vinylbromides 30a mit Olefinen und Silbersalzen

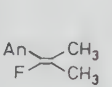
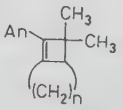
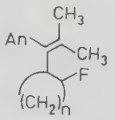
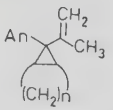
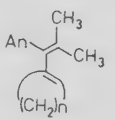
Einen Überblick über die Ergebnisse der Reaktionen des Vinylbromides 30a mit den Silbersalzen $AgBF_4$ und $AgSbF_6$ gibt die Tabelle 9. Die Ergebnisse aus den Reaktionen mit $AgPF_6$ sind hier nicht enthalten, weil dieses Salz nicht bei allen Olefinen zur Anwendung kam.

Die Reaktionen mit $AgSbF_6$ lassen erwartungsgemäß keinerlei organische Fluoride mehr erkennen. Dadurch tritt mit diesem Salz eine erhebliche Steigerung der Ausbeute an Cyclobutenen ein. Eine Ausnahme bildet allerdings das Cyclopenten. Dort tritt mit $AgSbF_6$ eine erhebliche Polymerisation auf.

Neben den Cyclobutenen werden bei den Reaktionen mit Cyclohepten und den 2-Butenen noch jeweils ein weiteres Isomeres beobachtet, deren Struktur allerdings nicht aufgeklärt werden konnte. Bei Z-Cycloocten und Cyclopenten wird erstmals auch ein Cyclopropanderivat isoliert.

Tabelle 9

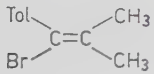
Reaktionen von Vinylbromid 30a mit Silbersalzen und Olefinen in CH_2Cl_2 und Pyridin als Base (%)

Olefin	Silber-salz						nicht aufgeklärte Isomere
Cyclopenten	$AgBF_4$	5	-	68	20	4	3
	$AgSbF_6$	-	-	-	8	2	3
Cyclohexen	$AgBF_4$	25	25	50	-	-	-
	$AgSbF_6$	-	100	-	-	-	-
Cyclohepten	$AgBF_4$	12	73	-	-	-	15
	$AgSbF_6$	-	85	-	-	-	15
Z-Cycloocten	$AgBF_4$	22	49	-	23	-	-
	$AgSbF_6$	-	71	-	24	-	-
E-Cycloocten	$AgBF_4$	85	8	-	-	-	-
	$AgSbF_6$	-	-	-	-	-	-
Z-2-Buten	$AgBF_4$	1	56	-	-	-	30
	$AgSbF_6$	-	80	-	-	-	14
E-2-Buten	$AgBF_4$	24	59	-	-	-	20
	$AgSbF_6$	-	85	-	-	-	7

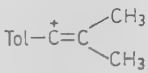
Die Reaktion mit E-Cycloocten stellt eine Ausnahme dar. Mit $AgBF_4$ wird praktisch ausschließlich das Vinylfluorid 32a gebildet, während mit $AgSbF_6$ keinerlei Umsetzung des Vinylbromides 30a eintritt.

3.5 Reaktion mit 1-Brom-2-methyl-1-tolyl-1-propen (39) und Cyclohexen

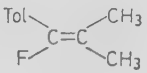
Das Vinylbromid 39 reagiert bei Raumtemperatur mit Silbertetrafluoroborat und Cyclohexen in 1,2-Dichlorethan nur sehr unvollständig. Selbst nach 48 h Reaktionszeit haben sich erst ca. 80% des Vinylbromids 39 umgesetzt. Erst bei einer Reaktionstemperatur von 50°C tritt vollständige Umsetzung des Vinylbromids ein. Als einziges Produkt entsteht dabei das Vinylfluorid 86.



39

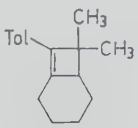


45

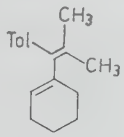


86

Eine Reaktion des Vinylkations 45 mit dem Olefin wird erst durch den Wechsel von Silbertetrafluoroborat zu dem inerteren Silberhexafluoroantimonat erreicht. Das einzige Produkt ist das Cyclobuten 87. Die Struktur ist durch das ^{1}H-NMR-Spektrum und die thermische Valenzisomerisierung zu dem Dien 88 abgesichert. Die Abbildungen 10 und 11 geben die ^{1}H-NMR-Spektren des Cyclobutens 87 und des Diens 88 wieder.



87



88

Abbildung 10

60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Cyclobutens 87

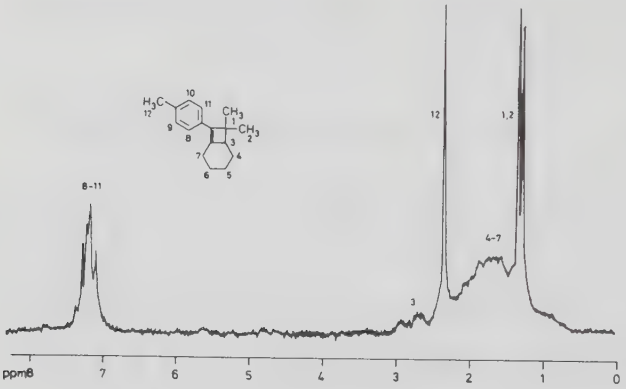
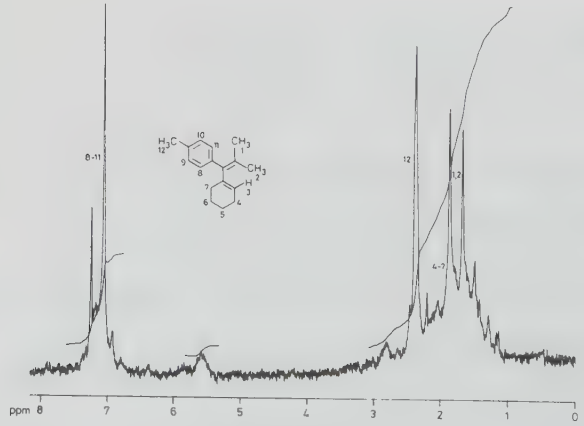


Abbildung 11

60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Diens 88

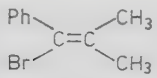


Die hier beschriebene Reaktion zeigt, daß auch weniger stark stabilisierte Vinylkationen Cycloadditionen mit Olefinen eingehen können, wenn das Silbersalz ein völlig inertes Anion enthält. Die Erzeugung des Vinylkations 45 aus dem Vinylbromid 39 erfordert im Vergleich zu dem anisylsubstituierten System

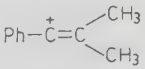
bereits deutlich erhöhte Reaktionstemperaturen. Das Cyclobuten 87 geht unter diesen Bedingungen (50°C, 20 h) keine Valenzisomerisierung zu dem Dien 88 ein.

3.6 Reaktion mit 1-Brom-2-methyl-1-phenyl-1-propen (40) und Cyclohexen

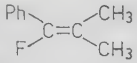
Für die Erzeugung des Vinylkations 46 aus dem Vinylbromid 40 wurde ausschließlich Silberhexafluoroantimonat verwendet. Mit Silbertetrafluoroborat ist nach den Ergebnissen mit dem tolylsubstituierten Vinylkation 45 lediglich die Bildung des Vinylfluorides 89 zu erwarten. Auf diese Reaktion wurde daher von vornherein verzichtet.



40



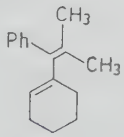
46



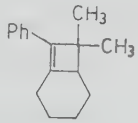
89

Eine vollständige Umsetzung des Vinylbromids 40 wird erst bei einer Reaktionstemperatur von 70°C erreicht. Bereits nach 4 h Reaktionszeit ist dann im Gaschromatogramm kein Vinylbromid 40 mehr zu erkennen. Dafür bilden sich zwei neue Produkte mit 26% bzw. 73% Anteil. Beide Produkte besitzen die Masse 212 und müssen somit aus der Reaktion des Vinylkations 46 mit Cyclohexen entstanden sein.

Bisher konnte nur das Hauptprodukt in reiner Form erhalten werden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Substanz (Abbildung 12) zeigt



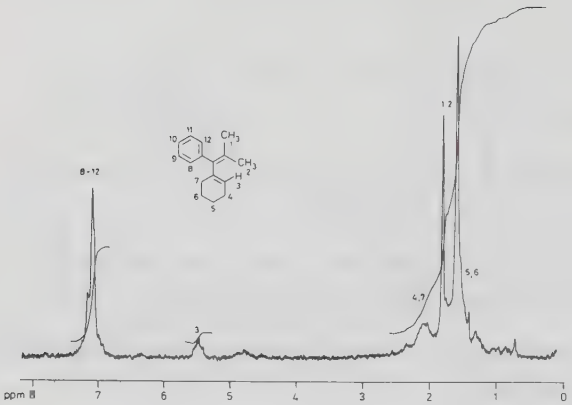
90



91

Abbildung 12

60 MHz ^{1}H-MNR-Spektrum des Diens 90



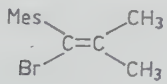
bei 1.6 ppm und 1.8 ppm zwei intensive Signale für die beiden Methylgruppen der Vinylkomponente und bei 5.5 ppm das Signal eines olefinischen Protons. Vergleicht man diese Daten mit dem Spektrum des Diens 88, dann muß der hier besprochenen Verbindung ebenfalls die Struktur eines Diens 90 zugeordnet werden. Prinzipiell ist die Entstehung des Diens 90 durch Valenzisomerisierung des Cyclobutens 91 unter den Reaktionsbedingungen möglich (vgl. auch Kapitel 3.1). Ein Kontrollversuch mit den Vinylbromiden 30a und 39 führte unter den gleichen Reaktionsbedingungen jedoch ausschließlich zu den Cyclobutenen 70 und 87. Zur vollständigen Umlagerung in die entprechenden Diene müssen diese Cyclobutene 3 h auf 150°C erhitzt werden. Untersuchungen an verschieden substituierten Cyclobutenen ergaben nur einen geringen Einfluß des Substituenten in 1-Stellung auf die Geschwindigkeit der Valenzisomerisierung Cyclobuten - Dien. Substituenten mit +M-Effekt führen zu einer geringfügigen Beschleunigung der Umlagerung im Vergleich zu Substituenten mit

-M-Effekt [44]. Das Cyclobuten 91 sollte daher im Vergleich zu den Cyclobutenen 70 und 87 sogar etwas langsamer isomerisieren. Die Bildung des Diens 90 kann also nicht über die Umlagerung des Cyclobutens 91 unter den Reaktionsbedingungen erklärt werden, sondern sie muß einem anderen Mechanismus folgen.

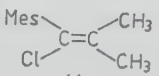
Die Struktur des zweiten Produktes ist bisher nicht aufgeklärt. Aus der Betrachtung des Gaschromatogramms kann jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, daß es sich dabei um das Cyclobuten 91 handelt. Durch thermische Valenzisomerisierung auf der Kapillarsäule zeigen die Cyclobutene im allgemeinen die gleichen Retentionszeiten wie die Diene. Der einzige Unterschied der beiden Substanzen im Gaschromatogramm liegt in der Peakform. Während die Cyclobutene durch die Umlagerung an einem breiten tailing zu erkennen sind, ergeben die Diene einen scharfen Peak. Die hier auftretende zweite Verbindung unterscheidet sich deutlich in der Retentionszeit von der des Diens 90 und zeigt zudem einen scharfen Peak.

3.7 Reaktionen mit 1-Brom- und 1-Chlor-1-mesityl-1-propen (41) und (61) sowie mit 1-Brom-1-mesitylethen (47d) und Cyclohexen

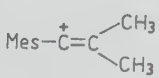
Die Reaktionen mit dem mesitylsubstituierten Vinylkation 53 gingen sowohl von dem Vinylbromid 41 als auch von dem leichter zugänglichen Vinylchlorid 61 aus.



41

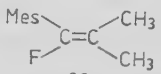


61



53

Das Vinylbromid 41 reagiert erwartungsgemäß bereits bei Raumtemperatur vollständig mit Silbersalzen unter Bildung des Vinylkations 53. Für die vollständige Umsetzung des Vinylchlorids 61 sind Temperaturen von 50°C notwendig.
Die Reaktion von 41 oder 61 mit Silbertetrafluoroborat und Cyclohexen in 1,2-Dichlorethan ergibt im Gegensatz zu der Reaktion mit dem Vinylbromid 30a als einziges Produkt das Vinylfluorid 92. Damit zeigt das Vinylkation 53 das gleiche Verhalten wie das tolylsubstituierte Vinylkation 45 (vgl. Kapitel 3.5).

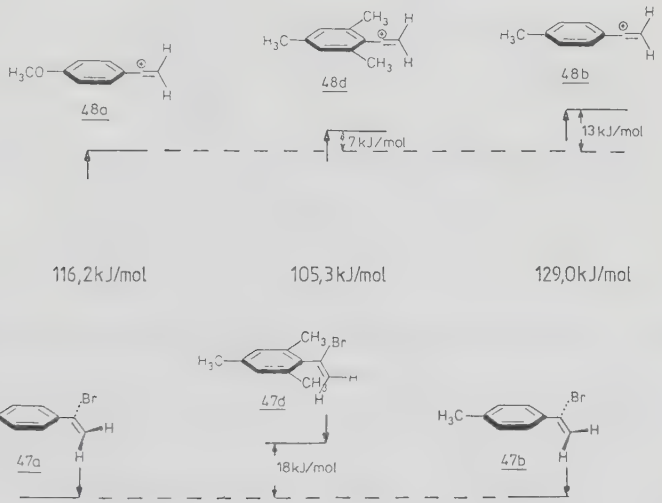


92

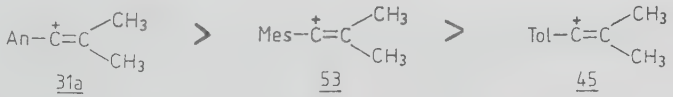
Dieses Verhalten dürfte zwei Gründe haben: Zum einen handelt es sich sicherlich um einen sterischen Effekt. Die Reaktion des Vinylkations 53 mit dem relativ großen Olefin wird durch die beiden ortho-Methylgruppen des Mesitylrestes stark behindert. Dagegen kann die Reaktion mit dem kleineren Tetrafluoroboration oder einem unter den Reaktionsbedingungen gebildeten Fluoridion sicherlich leichter erfolgen.
Als zweites kommt noch ein elektronischer Effekt hinzu, d.h. das Vinylkation 53 dürfte etwas reaktiver als das anisylsubstituierte Vinylkation 31a sein.
Betrachtet man die aus Solvolysedaten ermittelten Aktivierungsenergien für die Bildung der anisyl- und mesitylsubstituierten Vinylkationen 48a und 48d, dann benötigt das mesitylsubstituierte Vinylkation 48d ca. 11 kJ/mol weniger Aktivierungsenergie als das anisylsubstituierte Ion 48a. Die Grundzustandsenergie des 2,4,6-Trimethyl-α-bromstyrols (47d)ist jedoch durch die

orthogonale Stellung der π-Systeme des Aromaten und der Doppelbindung um ca. 18 kJ/mol gegenüber der Grundzustandsenergie des 4-Methoxy-α-bromstyrols 47a erhöht [28]. Damit liegt das Vinylkation 48d in seiner Stabilität und Reaktivität zwischen dem anisyl- und dem tolylsubstituierten Vinylkation 48a und 48b. Diese Energieverhältnisse sind in Schema 15 dargestellt.

Schema 15



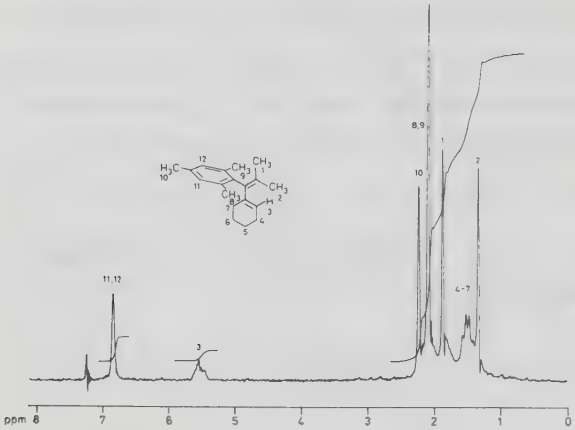
Die gleichen Stabilitätsabstufungen zeigen wohl auch die Vinylkationen 31a, 45 und 53.



Die Reaktion des Vinylchlorids 61 mit Silberhexafluoroantimonat und Cyclohexen liefert zwei Produkte mit der Masse 254. Ihre Anteile liegen bei 72% und 27%. Mit Hilfe von Säulenchromatographie war auch hier nur das Hauptprodukt rein erhältlich. Aufgrund des ^{1}H-NMR-Spektrums (Abbildung 13) muß dieser

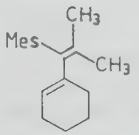
Abbildung 13

60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Diens 93

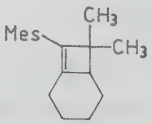


Substanz die Struktur des Diens 93 zugeordnet werden.

Aus den gleichen Gründen wie bei der Reaktion des Vinylbromids 40 mit Cyclohexen kann auch hier die Bildung des Cyclobutens 94 ausgeschlossen werden. Damit zeigt das mesitylsubstituierte System das gleiche Verhalten wie das phenylsubstituierte System.

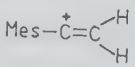


93



94

Der Kontrollversuch mit 1-Brom-1-mesityl-1-ethen (47d), Cyclohexen und Silberhexafluoroantimonat ergab leider ausschließlich das Eliminierunsprodukt des Vinylkations 48d, Mesitylacetylen. Damit kann nicht entschieden werden, ob bei einer geringeren sterischen Hinderung auch mit mesitylsubstituierten Vinylkationen Cyclobutene entstehen.



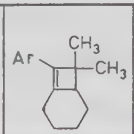
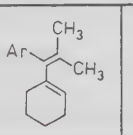
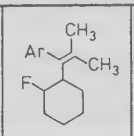
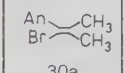
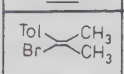
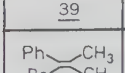
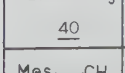
48d

3.8 Zusammenfassung der Reaktionen mit den Vinylhalogeniden 39, 40, 41 und 61

In Tabelle 10 sind die Reaktionen der Vinylhalogenide 30a, 39, 40, 41 und 61 mit Silbersalzen zusammengefaßt. Dabei ist zu erkennen, daß bei den Vinylhalogeniden 39, 40 und 41 bzw. 61 die Verwendung eines inerteren Silbersalzes unbedingt notwendig ist. Mit Silbertetrafluoroborat bildet sich bei diesen Vinylhalogeniden ausschließlich das entsprechende Vinylfluorid. Außerdem sind zwei Gruppen zu erkennen: Das anisyl- und das tolylsubstituierte System ergibt bei der Reaktion mit dem Olefin ausschließlich das entsprechende Cyclobuten. Dagegen werden bei dem phenyl- und dem mesitylsubstituierten System Diene als Hauptprodukte gebildet.

Tabelle 10

Reaktion der Vinylhalogenide 30a, 39, 40, 41 und 61 mit Silbersalzen und Cyclohexen (%)

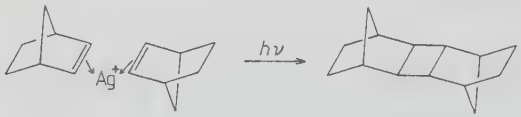
Vinylhalogenid	Silbersalz					nicht ident. Isom.
 30a	$AgBF_4$	25	25	-	50	
	$AgSbF_6$	-	100	-	-	
 39	$AgBF_4$	100	-	-	-	
	$AgSbF_6$	-	80	-	-	
 40	$AgBF_4$					
	$AgSbF_6$	-	-	73	-	26
 41, 61	$AgBF_4$	100	-	-	-	
	$AgSbF_6$	-	-	72	-	27

4 Reaktionen von Vinyltriflaten mit Olefinen

4.1 Vorbemerkungen

Die bisher durchgeführten Cycloadditionen mit solvolytisch erzeugten Vinylkationen gehen von Vinylhalogeniden aus. Die Vinylkationen werden dabei mit Hilfe von Silbersalzen gebildet. Die Fähigkeit des Silbers, mit ungesättigten organischen Verbindungen Komplexe einzugehen [38], kann aber einen erheblichen Einfluß auf die Reaktion haben. In diesem Zusammenhang sind besonders die durch Silber(I) begünstigten photochemischen Dimerisierungen von Olefinen zu erwähnen (Schema 16).

Schema 16

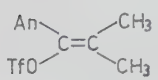


95

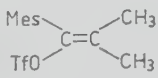
Bei dieser Reaktion wird eine aktive Beteiligung des Silbers an der [2+2]-Cycloaddition über einen template-Effekt diskutiert [45].Diese Reaktion stellt nur ein Beispiel der inzwischen zahlreichen, in der Literatur bekannten, metallkatalysierten [2+2]-Cycloadditionen dar. Es ist daher durchaus denkbar, daß bei der hier betrachteten Cycloaddition ebenfalls ein templat-Effekt das Silbers auftritt. Das Silber(I) würde dann nicht nur bei der Erzeugung des Vinylkations aus dem Vinylhalogenid sondern auch im Verlauf der Cycloaddition eine entscheidende Rolle spielen. Deshalb sind Reaktionsbedingungen, unter denen die Cycloaddition von Vinylkationen an Olefine ohne Silbersalze möglich ist, von besonderem Interesse.

4.2 Auswahl der Vinyltriflate

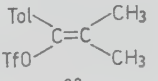
Die silberfreien Cycloadditionen sollten möglichst von den gleichen Vinylkationen ausgehen, wie sie bei den bisher durchgeführten Cycloadditionen verwendet wurden. Als Ausgangsverbindungen sind dabei die Vinylhalogenide 30a, 39, 40 und 41 sicherlich nicht geeignet. Ohne Silbersalze benötigen sie für eine Solvolyse solvatisierende, protische Lösungsmittel wie z.B. Ethanol, Trifluorethanol oder Gemische dieser Lösungsmittel mit Wasser sowie Temperaturen zwischen 80°C und 120°C [3]. Unter den für Cycloadditionen notwendigen, unpolaren, aprotischen Reaktionsbedingungen sind keine nennenswerten Umsetzungen zu erwarten, zumal die Solvolysetemperaturen wegen der thermischen Instabilität der Cycloadditionsprodukte wesentlich tiefer liegen müßten als bei der Solvolyse im protischen Medium. Nur die Verwendung einer Superabgangsgruppe wie der Trifluormethansulfonat-(Triflat-)Gruppe anstelle des Halogenids hat Aussicht auf Erfolg. Trifluormethansulfonsäureester solvolysieren unter vergleichbaren Bedingungen um den Faktor 10^8 schneller als die entsprechenden Bromide [46]. Die Triflate 96, 97, 98 und 99 sollten daher synthetisiert und mit Olefinen umgesetzt werden.



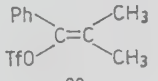
96



97



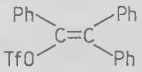
98



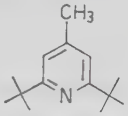
99

Über die Solvolysen von Vinyltriflaten im unpolaren Medium ist in der Literatur nur sehr wenig bekannt. Die einzige Reaktion dieser Art haben STANG und ANDERSON durchgeführt. Sie setzten das Triflat 99, das 1,2,2-Triphenylethen-1-triflat (100)und die cyclischen Triflate 101, 102 und 103 in Gegenwart der

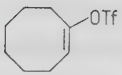
sterisch gehinderten Pufferbase 104 bei Temperaturen zwischen 120°C und 170°C mit aromatischen Kohlenwasserstoffen um. Dabei entstehen die in Tabelle 11 aufgeführten FRIEDEL-CRAFTS-Addukte [47].



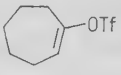
100



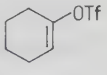
104



101



102



103

Tabelle 11

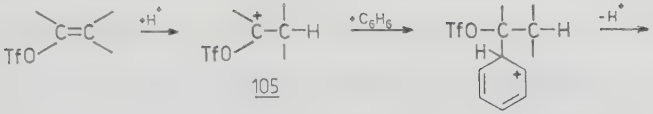
Reaktionen der Triflate 99-103 mit Benzol bzw. Anisol [47]

Triflat	Aromat	Reaktions-bedingungen	Produkte, Ausbeute in %
100	Benzol	150°C, 24 h	$(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$, 54
99	Anisol	120°C, 24 h	$(CH_3)_2C=CC_6H_5(C_6H_5OCH_3)$, 79
101	Anisol	155°C, 20 h	1-(p-Methoxyphenyl)cycloocten, 21
102	Anisol	170°C, 24 h	1-(p-Methoxyphenyl)cyclohepten, 30
103	Anisol	280°C, 48 h	keine Reaktion

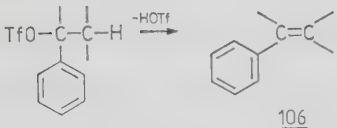
Bei einer Solvolyse im unpolaren, nicht solvatisierenden Medium stellt sich natürlich die Frage nach dem Mechanismus. STANG und ANDERSON diskutieren für die von ihnen durchgeführte Reaktion die in Schema 17 dargestellten beiden Mechanismen:
Der Mechanismus a) beinhaltet im ersten Schritt eine Protonierung der Doppelbindung des Vinyltriflates. Das dabei entstehende Carbeniumion 105 reagiert mit dem Aromaten in einer FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung. Im letzten Schritt bildet sich unter Eliminierung von HOTf das Styrolderivat 106.

Schema 17

a)

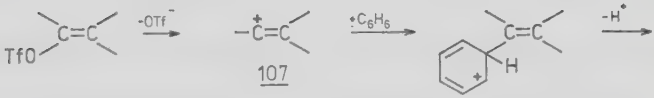


105

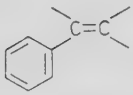


106

b)



107



106

Der Mechanismus b) geht von der Bildung des Vinylkations 107 im ersten Schritt aus. Dieses reagiert mit dem Aromaten direkt zu dem Styrolderivat 106.

Nach Ansicht der Autoren steht nur der Mechanismus b) über das Vinylkation 107 voll im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen. Diese Annahme geht von folgenden Überlegungen aus [47]:

1. Die Reaktion läuft in Gegenwart der Base 104 ab. Spuren von Säure sollten daher sofort neutralisiert und dadurch die Bildung des Benzylkations 105 verhindert werden.
2. Die unterschiedliche Reaktivität der cyclischen Triflate 101, 102 und 103 ist mit dem Mechanismus a) nicht zu erklären. Die Protonierung der Triflate sollte unabhängig von der Ring-

größe sein, so daß bei Mechanismus a) für diese Triflate ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten und damit -temperaturen zu erwarten wären. Die mit der Abnahme der Ringgröße verbundene Abnahme der Reaktivität der Triflate 101, 102 und 103 spiegelt dagegen qualitativ die Reaktivität dieser Triflate bei Solvolysereaktionen in ionisierenden Lösungsmitteln wider. Somit kann das Ausbleiben einer Reaktion bei der Umsetzung des Cyclohexen-1-yltriflates (103) mit Anisol über die erhöhte Ringspannung des Cyclohexen-1-ylkations erklärt werden. Die Solvolyse von 103 ist in wässrigem Ethanol um den Faktor 10^4 langsamer als die Solvolyse des Cyclohepten-1-yltriflates (102).

3. Der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten des Triflates 99 mit verschieden substituierten Aromaten liefert ebenfalls Hinweise für den Vinylkationenmechanismus b). Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12

Relative Reaktivität des Triflates 99 mit monosubstituierten Benzolen C_6H_5X bei 120°C [43].

X	k_{rel}	σ^+ [19]
CH_3O	118.50	-0.778
CH_3	6.76	-0.311
F	2.00	-0.073
H	1.00	0.000
Cl	0.63	0.114

Der HAMMETT-plott log k_{rel}/σ^+ ergibt einen ρ-Wert von -2.57. Dieser ρ-Wert spricht für die Bildung einer hoch reaktiven, intermolekular wenig selektiven Zwischenstufe wie einem

Vinylkation. Benzylkationen, wie sie im ersten Schritt des Mechanismus a) entstehen, sollten einen ρ-Wert von -4.17 ergeben.

Wie aus Tabelle 11 hervorgeht, erfordert das 2-Methyl-1-phenyl-1-propen-1-yltriflat (99) noch eine Solvolysetemperatur von 120°C. Diese Temperatur ist für die geplanten Cycloadditionsreaktionen mit Olefinen zu hoch. Berücksichtigt man jedoch, daß beim Übergang vom Phenylrest zum Tolylrest die Reaktivität von Vinylderivaten ungefähr um den Faktor 40 und beim Übergang zum Anisyl- bzw. Mesitylrest sogar um den Faktor 10^3 bzw. 10^5 ansteigt (vgl. Kapitel 3.1, Tabelle 4), dann sollte die Solvolyse der Triflate 98, 96 und 97 in den unpolaren Olefinen schon bei wesentlich tieferen Temperaturen möglich sein.
Wegen der analogen Reaktionsbedingungen ist auch bei diesen Triflaten eine Solvolyse über Vinylkationen zu erwarten.

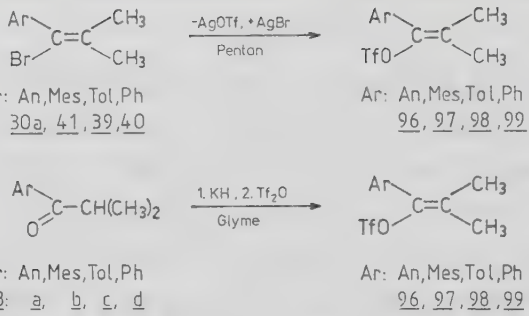
4.3 Synthese der Triflate 96, 97, 98 und 99

Unter der Vielzahl der in der Literatur beschriebenen Synthesen für Vinyltriflate [48] erscheinen zwei Methoden für die Synthese der Triflate 44 besonders gut geeignet zu sein (Schema 18):

1. Umsetzung der Vinylbromide 30a, 39, 40 und 41 nach einem von LEE et al. beschriebenen Verfahren mit Silbertriflat (Schema 18a) [49].
2. Die von STANG und ANDERSON für das 2-Methyl-1-phenyl-1-propen-1-yltriflat (99) [47] ausgearbeitete Synthese ausgehend von den Isopropylarylketonen 108 (Schema 18b).

Versuche von HAMMEN [14] und eigene Versuche zur Umsetzung des Vinylbromids 30a mit Silbertriflat in Pentan oder Methylen-

Schema 18



chlorid als Lösungsmittel ergaben nur sehr schlechte Umsetzungen des Vinylbromids 30a. Der Grund hierfür dürfte in der inhomogenen Reaktion zwischen dem in den genannten Lösungsmitteln unlöslichen Silbertriflat und dem Vinylbromid 30a zu suchen sein. Eine Trennung des Vinyltriflates 96 von unumgesetztem Vinylbromid erwies sich als nicht durchführbar (s.u.). Auch scheidet der Übergang in ein homogenes Medium aus, weil die hierzu in Frage kommenden Lösungsmittel Benzol oder Diethylether mit dem Triflat 96 bereits reagieren können. Auf eine weitere Optimierung dieser Methode wurde daher verzichtet.

Die zweite Synthesemethode wurde zunächst mit Isopropylphenylketon (108c)streng anhand der Vorschrift von STANG und ANDERSON nachvollzogen, um eventuell auftretende Schwierigkeiten im Hinblick auf die reaktiveren Triflate 96, 97 und 98 besser abschätzen zu können.

Das Keton wird dabei mit Kaliumhydrid in Glyme als Lösungsmittel bei Raumtemperatur enolisiert. Nach Ende der Wasserstoffentwicklung kühlt man auf -70°C und tropft eine äquimolare Menge an Trifluormethansulfonsäureanhydrid zu. Anschließend

wird langsam auf Raumtemperatur gebracht, das Lösungsmittel abdestilliert und der feste Rückstand mit Petrolether 30-50 extrahiert. Nach erneuter Entfernung des Lösungsmittels wird das rohe Triflat im Vakuum destilliert.

Dieses Verfahren enthält einige Punkte, die für die Synthese der reaktiveren Triflate 96-98 abgeändert werden mußten:

1. Glyme kann aufgrund seiner Etherstruktur bereits mit den reaktiven Triflaten reagieren und sollte durch ein inerteres Lösungsmittel ersetzt werden.
2. Die destillative Reinigung der rohen Triflate belastet diese reaktiven Verbindungen zu sehr. Die Synthese muß daher so weit optimiert werden, daß eine Reinigung der Endprodukte nicht mehr notwendig ist.

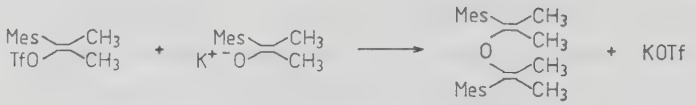
Die Synthesevorschrift wurde daher wie folgt variiert:

Das Lösungsmittel Glyme läßt sich problemlos durch Petrolether 30-50 ersetzen. Bedingt durch die Unlöslichlichkeit der Enolate in diesem Lösungsmittel erhöht sich dabei allerdings die Reaktionszeit für die Enolisierung der Ketone 108 von 1 h auf 12 h. Die Umsetzung der Enolate mit Tf_2O zu den Triflaten verläuft in Petrolether 30-50 dagegen genau so gut wie in Glyme. Die besten Ergebnisse werden mit einem geringen Unterschuß an Anhydrid und einer Temperatur von -30°C erzielt. Zur Isolierung der Triflate filtriert man die Petroletherlösung unter Stickstoff vom überschüssigen Kaliumenolat und dem entstandenen Kaliumtriflat ab und entfernt den Petrolether im Vakuum.

Nach diesem Verfahren gelingt allerdings nur die Synthese der phenyl-, tolyl- und anisylsubstituierten Triflate 99, 98 und 96. Das mesitylsubstituierte Triflat 97 ist offenbar schon so reaktiv, daß es bereits während der Herstellung mit noch nicht

umgesetzten Enolat 109 nach Schema 19 zu dem Dienolether 110 reagiert. Auf Reaktionen mit dem Triflat 97 mußte daher leider verzichtet werden.

Schema 19



97 109 110

In Abbildung 14 und 15 sind die ^{1}H-NMR-Spektren der rohen Triflate 96 und 98 wiedergegeben. Sie lassen keinerlei Verunreinigung durch nicht umgesetzte Ketone erkennen.
Von dem Triflat 98 wurde zusätzlich noch ein IR-Spektrum aufgenommen. Es ist in Abbildung 16 dem IR-Spektrum des Isopropyltolylketon 108c gegenübergestellt. Das Spektrum zeigt deutlich bei 1420 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} die Schwingungen der $-OSO_2$-Gruppe sowie bei 1220 cm^{-1} und 1260 cm^{-1} die $-CF_3$-Schwingungen. Die Carbonylbande bei 1690 cm^{-1} läßt auf eine Zersetzung des Tri-

Abbildung 14
60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 1-Anisyl-2-methyl-1-propen-1-yltriflat (96)

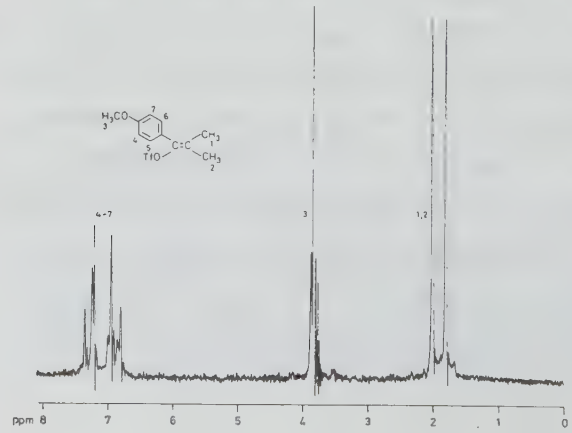


Abbildung 15

60 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Methyl-1-tolyl-1-propen-1-yl-triflat (98)

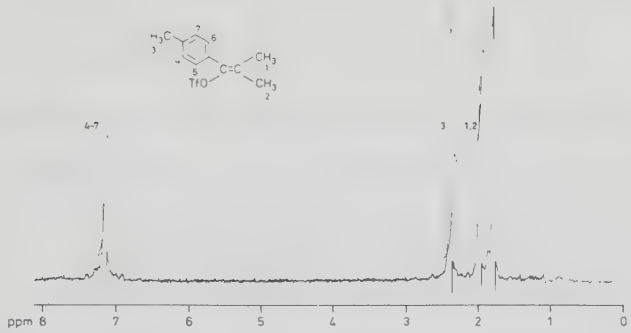
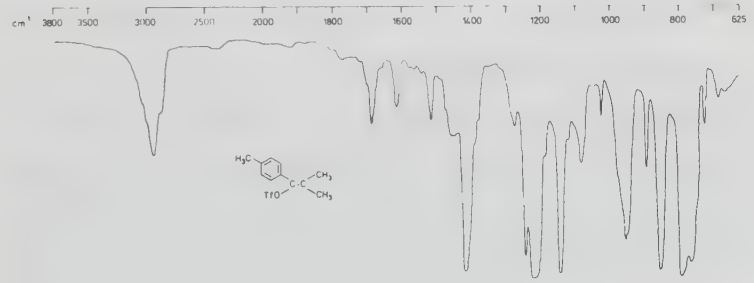
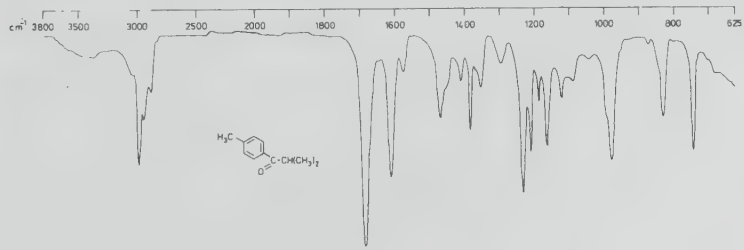


Abbildung 16

a) IR-Spektrum des Triflates 98



b) IR-Spektrum von Isopropyltolylketon 108c

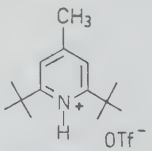


flates 98 zu dem Keton 108c während der Messung des IR-Spektrums schließen.
Diese Zersetzung deutet bereits auf die hohe Instabilität bzw. Reaktivität der Triflate 96 und 98 im Vergleich zu dem Triflat 99 hin. Während des Triflat 99 in Reinsubstanz längere Zeit im Kühlschrank aufbewahrt werden kann, zersetzt sich das tolylsubstituierte Triflat 98 unter dieser Bedingungen bereits nach sehr kurzer Zeit. In Lösung (Petrolether oder 1,2-Dichlorethan) ist es für mehrere Stunden stabil. Das anisylsubstituierte Triflat 96 zersetzt sich auch in Lösung bereits nach sehr kurzer Zeit unter vollständiger Polymerisation.
Für die Reaktionen mit Olefinen wurden die Triflate daher jeweils in kleinen Mengen frisch hergestellt und sofort umgesetzt.

4.4 Reaktionen von 1-Anisyl-2-methyl-1-propen-1-yltriflat (96) mit Olefinen

4.4.1 Durchführung der Reaktion

Das frisch dargestellte Triflat 83 wird unter Stickstoff mit einer Lösung von 2,6-Di(tert.-butyl)-4-methylpyridin 104 als Pufferbase in 1,2-Dichlorethan versetzt und anschließend sofort das Olefin zugegeben. Die Reaktionstemperatur beträgt ca. 20°C. Bereits nach kurzer Zeit kann das Eintreten der Reaktion des Triflates mit dem Olefin an der Abscheidung von unlöslichem Pyridiniumtriflat 111 beobachtet werden. Nach 20 h Reaktionszeit scheidet sich kein weiteres Salz der Pufferbase mehr ab.



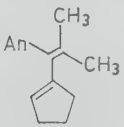
111

Im Gaschromatographen ist dann kein Triflat bzw. dessen Zersetzungsprodukt, das Keton 108a, mehr nachweisbar.
Zur Aufarbeitung wird mit Petrolether 30-50 versetzt, das Pyridiniumsalz 111 abfiltriert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Die Untersuchung des Reaktionsgemisches und die Bestimmung der Produktanteile erfolgt wie bereits in Kapitel 3.4.1 beschrieben.

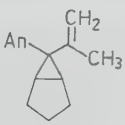
Mit den Olefinen Cyclohepten und Z-Cycloocten wurden auch Reaktionen unter Zusatz von Silbertetrafluoroborat und bei Cyclohepten eine Reaktion mit Tetramethylammoniumtetrafluoroborat als Zusatz durchgeführt. Nach 20 h Reaktionszeit entfernt man das zugesetzte Salz mit wässrigem Ammoniak,trocknet die organische Phase und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird ebenfalls gaschromatographisch untersucht.

4.4.2 Reaktion mit Cyclopenten

Bei der Reaktion des Triflates 96 mit Cyclopenten bildet sich bevorzugt ein Produkt mit 70% Anteil. Das GC/MS ergibt für dieses Produkt die Masse 228. Ein weiteres Produkt mit der gleichen Masse entsteht lediglich zu 4%. Mit Hilfe einer Mischspritze konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei dem Produkt mit 4% Anteil um das Dien 64 handelt.
Das Hauptprodukt wurde chromatographisch isoliert. In Abbildung 17 ist das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Verbindung wiedergegeben.



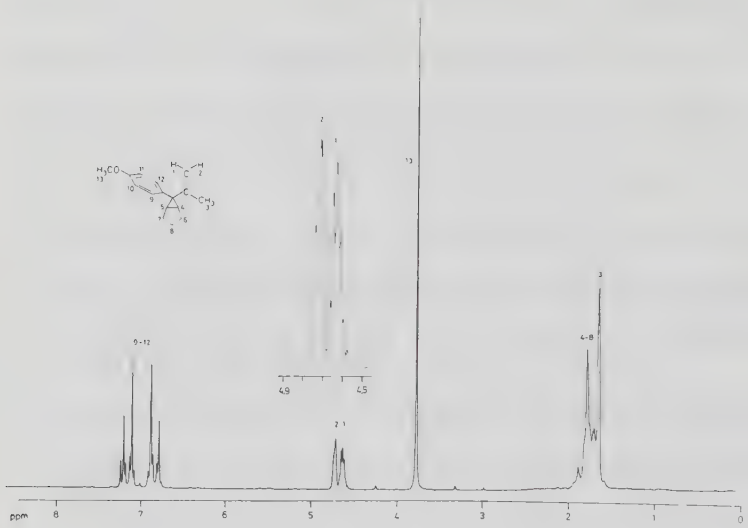
64



65

Abbildung 17

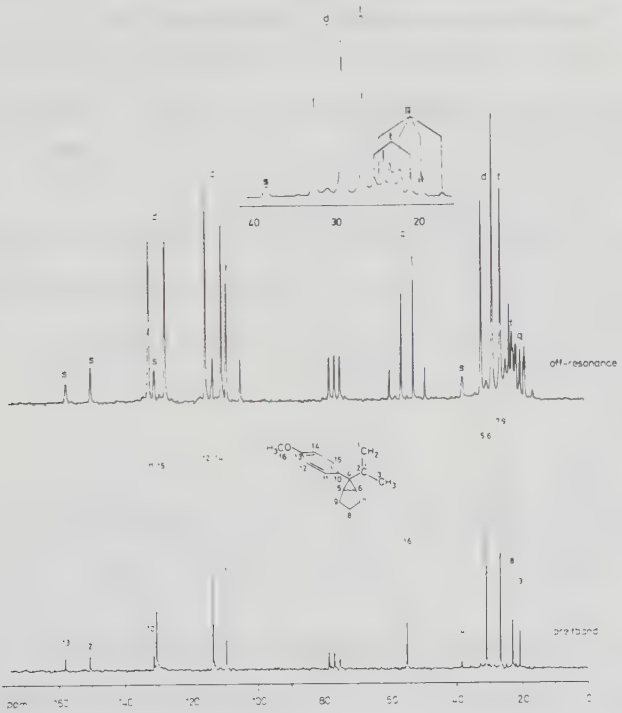
90 MHz ^{1}H-NMR Spektrum des Cyclopropanderivates 65



Das Spektrum besitzt starke Ähnlichkeit mit dem ^{1}H-NMR-Spektrum des bei der Reaktion des Vinylbromides 30a mit Silbersalzen und Z-Cycloocten isolierten Bicyclo[6.1.0]nonanderivates 78 (vgl. Kapitel 3.4.4, Abbildung 5). Zwischen 4.5 und 4.8 ppm treten zwei olefinische Signale auf. Der aliphatische Bereich zeigt bei 1.65 ppm ein schwach aufgespaltenes Signal, welches einer Methylgruppe der Vinylkomponente zuzuordnen ist. Sowohl die olefinischen Signale als auch das Signal der Methylgruppe stammen aufgrund der Kopplungskonstanten von einer Isopropenylgruppe. Damit kann es sich bei dieser Verbindung nur um das Cyclopropanderivat 65 handeln. Trotzdem wurde zur Absicherung der Struktur zusätzlich noch ein ^{13}C-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 18). Das offresonance Spektrum zeigt bei 109.6 ppm das Triplett der olefinischen Methylengruppe. Für das

Abbildung 18

20 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum des Cyclopropanderivates 65

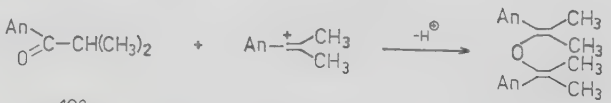


Bicyclo[3.1.0]hexangerüst treten im aliphatischen Bereich aufgrund der Symmetrieebene nur vier Signale auf: Das Singulett für das quartäre C-Atom des Cyclopropanringes liegt bei 38.5 ppm, das Dublett der beiden äquivalenten Brückenkopf-C-Atome tritt bei 30.9 ppm auf. Die beiden äquivalenten Methylengruppen und die weitere Methylengruppe des Fünfringes ergeben Signale bei 26.8 ppm und 23.23 ppm. Die Lage dieser Signale steht in guter Übereinstimmung mit den Daten für das 9,9-Dibrombicyclo-[6.1.0]nonan (79) und Literaturdaten für Aminobicyclo[n.1.0]-systeme [40]. Die Zuordnung des quartären olefinischen und der

aromatischen C-Atome erfolgte durch Berechnung der ^{13}C-chemischen Verschiebungen mit Hilfe von empirisch ermittelten Inkrementen [37] und Vergleich mit den experimentellen Daten. Eine Zuordnung der Stellung der Anisylgruppe bezüglich des Cyclopropanringes ist aufgrund des sehr komplexen, schlecht aufgelösten aliphatischen Bereichs des ^{1}H-NMR-Spektrums für das Cyclopropanderivat 65 nicht möglich.

Bedingt durch Spuren von Wasser tritt bei der Reaktion des Triflates 96 mit Olefinen stets noch etwas Keton 108a sowie das Reaktionsprodukt des Ketons mit dem Vinylkation 31a, der Dienolether 112 (Schema 20), auf.

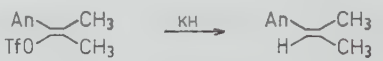
Schema 20



108a 31a 112

Außerdem kann stets auch in geringen Mengen (ca. 5%) das Styrolderivat 113 nachgewiesen werden. Dieses Olefin entsteht wahrscheinlich während der Triflatsynthese durch Reaktion des Triflates 96 mit überschüssigem Kaliumhydrid nach Schema 21.

Schema 21

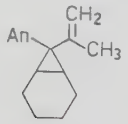


96 113

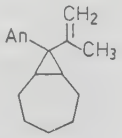
4.4.3 Reaktionen mit Cyclohexen, Cyclohepten und Z-Cycloocten

Die Reaktion des Triflates 96 mit den Olefinen Cyclohexen, Cyclohepten und Z-Cycloocten führt ebenfalls zu der Bildung von Cyclopropanderivaten.

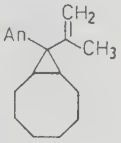
Mit Cyclohexen bildet sich das Bicyclo[4.1.0]heptan 114 zu 60%. Außerdem entstehen noch zwei weitere Isomere mit 10% und 15% Anteil. Ihre Isolierung und damit die Aufklärung der Struktur gelang leider nicht. Das Cyclobuten 70 kann gaschromatographisch nicht nachgewiesen werden.



114



115



78

Die Reaktion mit Cyclohepten ergibt zu 80% das Bicyclo[5.1.0]-octanderivat 115. Das Cyclobuten 71 oder andere Isomere treten hier nicht auf.

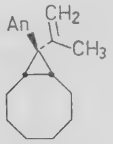
Mit Z-Cycloocten als Olefin erhält man als Hauptprodukt (83%) das Cyclopropanderivat 78a. Mit maximal 5% ist bei manchen Ansätzen das Cyclobuten 73 nachweisbar.

Die Strukturen der hier isolierten Bicyclo[n.1.0]derivate (n = 4,5,6) sind durch ihre ^{1}H-NMR-Spektren gesichert.

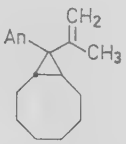
4.4.4 Reaktion mit E-Cycloocten.

Durch die im Vergleich zu dem Z-Isomeren um 38.4 kJ/mol erhöhte Ringspannungsenergie [50] sollte E-Cycloocten eine besonders hohe Reaktivität gegenüber dem Vinylkation 31a aufweisen. Als Reaktionsprodukt ist auch hier ein Cyclopropanderivat zu erwarten. Das E-Bicyclo[6.1.0]nonan-

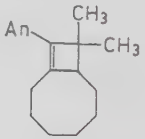
Gerüst ist im Vergleich zum E-Cycloocten weit weniger gespannt, da der Cyclopropanring im Vergleich zu einer Doppelbindung eher eine trans- Verknüpfung in cyclischen Systemen zuläßt [51]. Messungen der Standardbildungsenthalpien zeigen sogar, daß das E-Bicyclo[6.1.0]nonan in der Gasphase um 9.2 kJ/mol stabiler ist als das Z-Bicyclo[6.1.0]nonan. In flüssiger Phase sind beide Isomere etwa gleich stabil [52]. Daraus läßt sich eine vergleichbare Stabilität der isomeren Cyclopropanderivate 78a und 116 ableiten.



78a



116



73

Entgegen der Erwartung bildet sich bei der Reaktion des Triflates 96 mit E-Cycloocten nicht das Cyclopropanderivat 116 sondern ausschließlich das Cyclobuten 73. Auf diese Sonderstellung des E-Cyclooctens wird im Rahmen der Diskussion näher eingegangen werden.

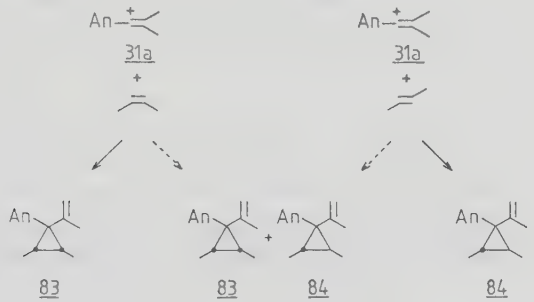
Die Reaktion des E-Cyclooctens mit dem Triflat 96 läuft im Vergleich zu den anderen Olefinen sehr schnell ab. Direkte kinetische Messungen sind bei diesen Reaktionen zwar bisher nicht möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit kann jedoch an der Bildung des unlöslichen Pyridiniumtriflates 111 abgeschätzt werden.

4.4.5 Reaktionen mit Z- und E-2-Buten, sowie 2,3-Dimethyl-2-buten

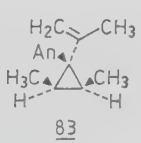
Mechanistische Untersuchungen von Cycloadditionen müssen auch die Stereochemie dieser Reaktionen berücksichtigen. Deshalb wurde das Triflat 96 mit den beiden isomeren 2-Butenen umgesetzt.

Bei der Analyse der Produkte wurde besonderer Wert auf die Beantwortung der Frage gelegt, ob die Konfiguration des Olefins in den Produkten erhalten bleibt oder ob ausgehend von einem Konfigurationsisomeren des Olefins ein Gemisch der beiden Cyclopropane 83 und 84 entsteht (Schema 22).

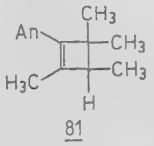
Schema 22



Die Reaktion des Triflates 96 mit Z-2-Buten ergibt insgesamt vier isomere Produkte der Masse 216. Ihr Anteil liegt bei 68%, 17%, 8% und 3%. Das Hauptprodukt bildet das Cyclopropanderivat 83, gefolgt von dem Cyclobuten 81. Die beiden Produkte mit 8% bzw. 3% Anteil konnten bisher strukturell nicht aufgeklärt werden.



83



81

Die Struktur des Cyclopropans 83 ergibt sich aus dem ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 19 und 20).

Das Cyclopropanderivat 83 besitzt eine Spiegelebene als Symmetrieelement. Deshalb zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum für die drei Cyclopropan-C-Atome nur zwei Signale und für die beiden Methyl-

Abbildung 19

100 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum des Cyclopropans 83

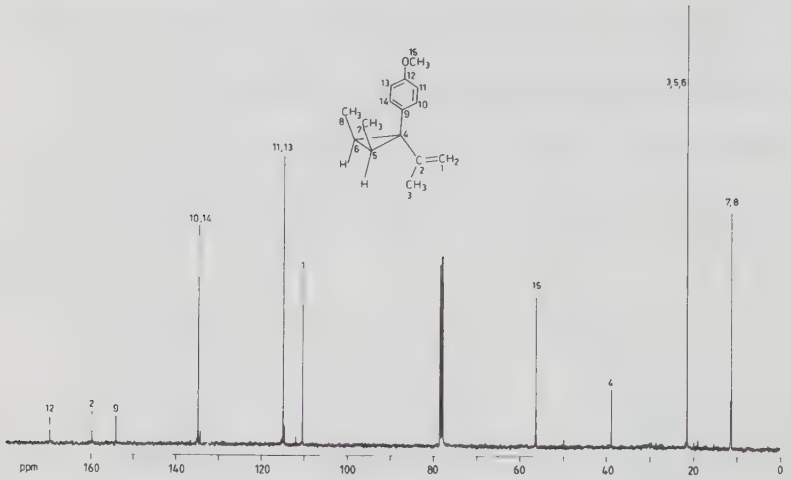
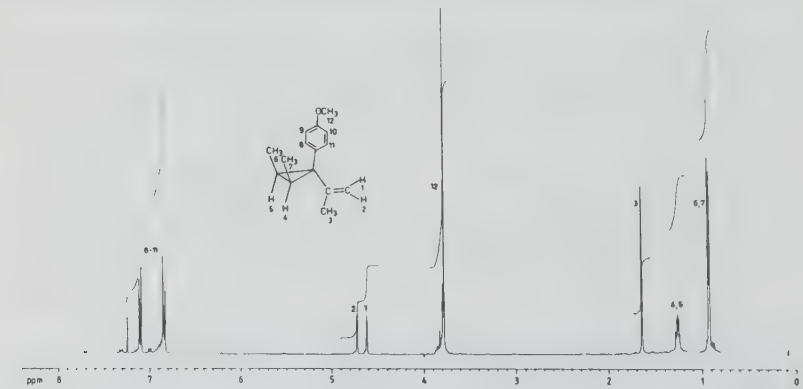


Abbildung 20

400 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Cyclopropans 83



gruppen am Cyclopropanring nur ein Signal.

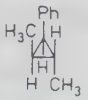
Im Protonen-Spektrum ergeben die beiden Methylgruppen am Cyclopropanring bei 0.92 ppm ein Dublett von Dubletts mit einer

Kopplungskonstanten von 6.4 Hz und einer Kopplung von 2.05 Hz. Die größere Kopplung wird durch das zur Methylgruppe α-ständige Proton (^2J) verursacht, während es sich bei der kleineren Kopplung um eine ^4J-Kopplung zu dem ß-ständigen Proton handelt [42]. Die beiden Cyclopropanprotonen ergeben bei 1.26 ppm ein schlecht aufgelöstes Multiplett.

Die Zuordnung der Stellung des Anisylrestes bezüglich der beiden Methylgruppen ist hier ebenfalls über einen Vergleich mit

Tabelle 12

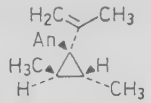
^{1}H-NMR-Daten von 1-Aryl-2,3-dimethylcyclopropanen

Cyclopropan	Chem. Verschiebungen (ppm), Kopplungskonst.
syn 117	0.92, 6 H, d (^2J = 6.2 Hz); 1.18, 2 H, m *
anti 118	1.16, 8 H *
syn 83	0.92, 6 H, dd (^2J = 6.4 Hz, ^4J = 2.05 Hz); 1.25, 2 H, m
 119	0.81, 5 H; 1.17, 3 H, d (^2J = 5.7 Hz) *
84	0.71, 3 H, d (^2J = 5.3 Hz); 1.08, 3 H, d (^2J = 5.3 Hz); 1.03, 2 H, m

* 270 MHz ^{1}H-NMR-Daten aus Lit. 53

Literaturdaten möglich. Als Modell dienen die cis-2,3-Dimethyl-1-phenylcyclopropane 117 und 118. Die ^{1}H-NMR-Daten dieser beiden Cyclopropanderivate [53] sind in Tabelle 12 den Daten des Cyclopropans 83 gegenübergestellt. Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Daten von 83 und cis-2,3-Dimethyl-syn-1-phenylcyclopropan. Damit kann von einer syn-Stellung des Anisylrestes bezüglich der Methylgruppen in dem Cyclopropan 83 ausgegangen werden.

Mit E-2-Buten entstehen ebenfalls vier isomere Produkte. Das Hauptprodukt ist mit 63% das Cyclopropanderivat 84. Seine Struktur ergibt sich eindeutig aus den ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Spektren (Abbildung 21 und 22).



84

Das Cyclopropanderivat 84 besitzt im Gegensatz zu dem Cyclopropan 83 keine Spiegelebene und ist somit dissymmetrisch. Im ^{13}C-NMR-Spektrum treten daher drei Signale für den Cyclo-

Abbildung 21

100 MHz ^{13}C-NMR-Spektrum des Cyclopropans 84

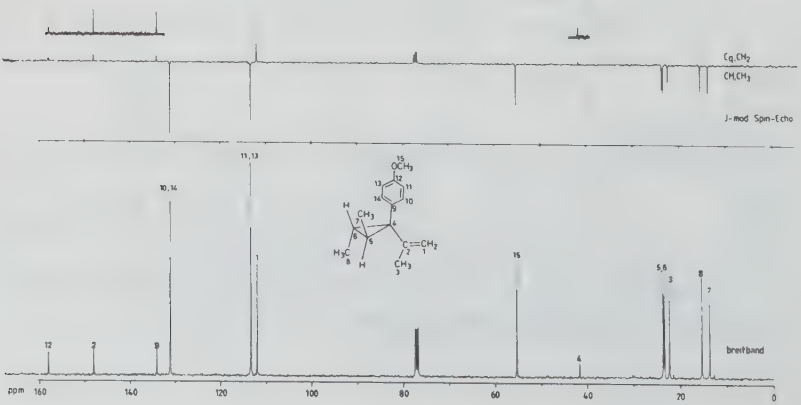


Abbildung 22

400 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Cyclopropans 84

propanring und zwei Signale für die an den Dreiring gebundenen Methylgruppen auf.

Durch die Anisotropie des Anisylrestes unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der syn- und antiständigen Methylgruppen im ^{1}H-NMR-Spektrum um etwa 0.37 ppm (Abbildung 22). Auch hier stimmen die Daten gut mit den aus der Literatur bekannten Werten für das trans-2,3-Dimetyhl-1-phenylcyclopropan (119) [53] überein (Tabelle 12).

Mit 11% tritt bei der Reaktion des Triflates 96 mit E-2-Buten ebenfalls das Cyclobuten 81 auf. Die Struktur der beiden anderen Isomeren (je 3%) konnten bisher nicht aufgeklärt werden. Mit Hilfe von Mischspritzen aus den Produktgemischen der Reaktionen mit Z- und E-2-Buten läßt sich jedoch gaschromatographisch zeigen, daß weder bei der Reaktion mit Z-2-Buten das Cyclopropanderivat 84 noch bei der Reaktion mit E-2-Buten das Cyclopropanderivat 83 entsteht. Die Mischspritzen zeigen auch, daß die beiden nicht identifizierten Produkte von Z-2-Buten

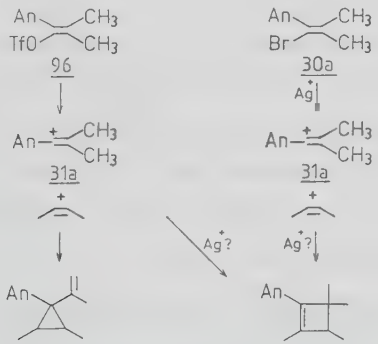
nicht mit den bei E-2-Buten entstehenden strukturell ebenfalls nicht aufgeklärten Produkten identisch sind.
Insgesamt kann wohl im Rahmen der Nachweisgrenze von einem stereospezifischen Verlauf der Reaktion des Vinylkations 31a mit den beiden 2-Butenen ausgegangen werden.
Interessant ist auch ein Vergleich der Reaktivität von Z- und E-2-Buten. In einem Konkurrenzversuch wurden beide Butene zu gleichen Teilen in einem großen Überschuß mit dem Triflat 96 umgesetzt. Dabei ergaben sich zu 63% Produkte, die sich von der Reaktion mit Z-2-Buten ableiten, während ca. 10% der Produkte über die Reaktion mit dem E-Olefin entstanden sind. Das Z-Olefin reagiert damit ungefähr um den Faktor 6 schneller als das E-Olefin.

Um den Einfluß des Substitutionsgrades des Olefins auf die Reaktion mit dem Triflat 96 zu untersuchen, wurde auch 2,3-Dimethyl-2-buten als Olefin verwendet. Selbst nach 6 Tagen Reaktionszeit bildet sich hierbei kein Cycloadditionsprodukt aus dem Vinylkation 31a und dem Olefin. Nach dem Aufarbeiten kann nur das Keton 108a und der Dienolether 112 nachgewiesen werden. Beide Produkte entstehen wahrscheinlich erst beim Aufarbeiten aus dem Triflat 96.
Offensichtlich verhindern die vier Methylgruppen des Olefins eine genügend weite Annäherung des Vinylkations 31a an die Doppelbindung.

4.4.6 Reaktionen des Triflates 96 mit Olefinen unter Zusatz von Silbertetrafluoroborat.

Vergleicht man die im Rahmen dieser Arbeit mit dem Vinylkation 31a und Olefinen durchgeführten Reaktionen, so fällt eine deutliche Abhängigkeit der Produktverteilung von den Reaktionsbedingungen auf: Mit dem Triflat 96 als Vorstufe für das Vinylkation 31a entstehen hauptsächlich Cyclopropanderivate. Wird dagegen das Vinylkation 31a mit Hilfe von Silbersalzen aus dem Vinylbromid 30a erzeugt, dann bilden sich bevorzugt Cyclobutene. Diese Verhältnisse sind in Schema 23 zusammengefaßt.

Schema 23



Für die mechanistische Untersuchung der Cycloaddition von Vinylkationen an Olefine ist es deshalb von besonderem Interesse, ob die Reaktion des Triflates 96 mit Olefinen bei Zusatz von Silbersalzen wiederum zu Cyclobutenen führt. Dies würde einen Einfluß des Silbers auf die Produktbildung besonders deutlich machen.

Zur Untersuchung dieser Frage wurden folgende Experimente durchgeführt: 1. Bei Reaktionen des Triflates mit den Olefinen

Z-Cycloocten und Cyclohepten wurden äquimolare Mengen an Silbertetrafluoroborat zugesetzt. Ein Versuch mit Z-Cycloocten enthielt nur 10% der äquimolaren Menge an Silbertetrafluoroborat.
2. In einem Kontrollversuch wurde das Bicyclo[5.1.0]octanderivat 115 (s. Seite 71) mit $AgBF_4$ unter vergleichbaren Bedingungen 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dieser Versuch sollte die Stabilität der Cyclopropanderivate gegenüber Silberionen zeigen.
3. Ein weiterer Versuch mit dem Triflat 96 und Cyclohepten unter Zusatz von Tetramethylammoniumtetrafluoroborat sollte einen Einfluß des Tetrafluoroboratanions auf die Produktbildung ausschließen.

Die Reaktion des Triflates 96 mit Z-Cycloocten und äquimolaren Mengen Silbertetrafluoroborat führt zu 67% zu dem Cyclobuten 73, während der Anteil des Cyclopropanderivates 78 auf 6% absinkt. Werden nur 10% der äquimolaren Menge an Silbertetrafluoroborat zugesetzt, dann ist das Cyclobuten 73 mit 57% immer noch das Hauptprodukt. Der Anteil des Cyclopropanderivates steigt jetzt aber auf 30% an.

Cyclohepten reagiert in Gegenwart von äquimolaren Mengen $AgBF_4$ mit dem Triflat 96 ausschließlich zu dem Cyclobuten 71 (79%). Das Cyclopropanderivat 115 ist hier nicht nachweisbar.

Der Kontrollversuch mit dem Cyclopropanderivat 115 und Silbertetrafluoroborat ergab keinerlei Umlagerung zu dem Cyclobuten 71. Das Cyclopropanderivat 115 konnte quantitativ zurückgewonnen werden.
Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Untersuchungen an Bicyclo-[2.1.0]pentan (120) und Bishomonorbornadien (121). Beide Systeme sind gegenüber Silberionen stabil [54,55].

120

121

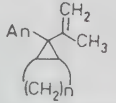
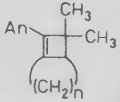
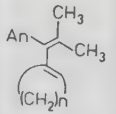
Die Reaktion des Triflates 96 mit Cyclohepten unter Zusatz von Tetramethylammoniumtetrafluoroborat führt wieder ausschließlich zu dem Cyclopropanderivat 115 (87%). Mit 4 % ist hier auch das Vinylfluorid 32a nachweisbar.
Ein Einfluß des Tetrafluoroborations oder der durch den Salzzusatz erhöhten Polarität des Mediums auf die Produktbildung ist somit auszuschließen. Die bevorzugte Bildung von Cyclobutenen kann also nur durch das Silberion verursacht werden.

4.4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktionen des Triflates 96 mit Olefinen

In Tabelle 13 sind die Ergebnisse aus den Reaktionen des Triflates 96 mit Olefinen zusammengefaßt.
Dabei zeigt sich, daß bei diesen Reaktionen als Hauptprodukte Cyclopropanderivate entstehen. Bei den Olefinen Z-Cycloocten und den isomeren 2-Butenen treten zusätzlich noch geringe Anteile der jeweiligen Cyclobutene auf.
Die Reaktion mit E-Cycloocten liefert dagegen ausschließlich das entsprechende Cyclobuten.
Mit 2,3-Dimethyl-2-buten tritt keine Reaktion zu Cycloadditionsprodukten ein.
Gleichzeitig ist eine Verschiebung der Produkte in Richtung auf die entsprechenden Cyclobutene zu erkennen, wenn bei der Reaktion des Triflates mit Olefinen Silbersalze zugesetzt werden. Dieser Effekt ist von der Konzentration an Silbersalz abhängig.

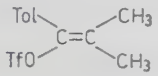
Tabelle 13

Reaktionen des Triflates 96 mit Olefinen (%)

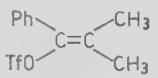
Olefin	Salzzusatz					Keton 108a Ether 112 Olefin 113	nicht aufgeklärte Isomere
Cyclopenten	-	70	-	4	-	20	6
Cyclohexen	-	60	-	-	-	15	25
Cycloheptен	-	80	-	-	-	20	-
	1 äq. $AgBF_4$	-	79	-	7	14	-
	1 äq. $N(CH_3)BF_4$	83	-	-	4	13	-
Z-Cycloocten	-	83	5	-	-	12	-
	1 äq. $AgBF_4$	6	67	-	10	17	-
	0.1 äq. $AgBF_4$	30	57	-	2	11	-
E-Cycloocten	-	-	90	-	-	10	-
Z-2-Buten	-	68	17	-	-	4	11
E-2-Buten	-	63	11	-	-	20	6
2,3-Dimethyl-2-buten	-	-	-	-	-	100	-

4.5 Versuche zur Reaktion der Triflate 98 und 99 mit Olefinen

Tolylsubstituierte Vinylderivate sind aufgrund der geringeren stabilisierenden Wirkung des Tolylrestes etwa um den Faktor 100 weniger reaktiv als die entsprechenden anisylsubstituierten Systeme (vgl. Tabelle 4 in Kapitel 3.1). Die Solvolyse des



98



99

Triflates 98 in einem Gemisch aus 1,2-Dichlorethan und einem Olefin sollte daher wesentlich langsamer erfolgen als die entsprechende Reaktion des Triflates 96.

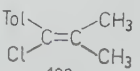
Diese Vermutung wird durch die Versuche mit dem Triflat 98 und Cyclohexen bzw. Cycloheptен voll bestätigt. Selbst nach mehreren Tagen tritt zwischen dem Triflat 98 und den genannten Olefinen bei Raumtemperatur keinerlei Reaktion ein. Auch bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60°C bilden sich keine Cycloadditionsprodukte. In allen Fällen wurde nach dem Aufarbeiten das unumgesetzte Triflat 98 zurückgewonnen, welches sich dann an der Luft langsam zersetzte.

Der limitierende Faktor ist offensichtlich die Ionisierungsstärke des Reaktionsmediums aus 1,2-Dichlorethan und Olefin. Die für die Bildung von Vinylkationen aus Vinyltriflaten benötigte Aktivierungsenergie muß durch Solvatisierungsenergie und thermische Energie aufgebracht werden. Infolge der stark stabilisierenden Wirkung des Anisylrestes ist die Aktivierungsenergie für die Bildung des Vinylkations 31a aus dem Triflat 96 sehr niedrig. Trotz der geringen Solvatisierung ist deshalb die Bildung des Vinylkations 31a schon bei Raumtemperatur

möglich. Die Bildung des Vinylkations 45 erfordert eine weit höhere Aktivierungsenergie, die selbst bei einer Reaktionstemperatur von 60°C nicht aufgebracht werden kann. Nur die Wahl eines polareren Lösungsmittels könnte durch eine verbesserte Solvatation die Solvolyse des Triflates 98 erleichtern. Als einziges polares Lösungsmittel kommt Nitromethan in Frage. Sein Dipolmoment von 3.13 Debye [56] ist im Vergleich zu 1,2-Dichlorethan (2.06 Debye [56]) deutlich höher. Gleichzeitig ist aber die Nucleophilie, d.h. die Tendenz zur Reaktion mit Carbeniumionen, bei Nitromethan sehr gering. Bei der Untersuchung der Homoallylumlagerung konnte SCHNEIDER zeigen, daß Nitromethan gegenüber den dort auftretenden Carbeniumionen vollkommen inert ist [57].

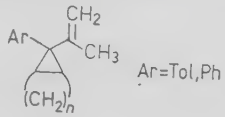
Die Reaktion des Triflates 98 mit Olefinen in Nitromethan ergeben jedoch keinerlei Verbesserung gegenüber der Umsetzung in 1,2-Dichlorethan. Es können weder Cycloadditionsprodukte noch irgendwelche Produkte aus einer Reaktion des Triflates 98 mit dem Lösungsmittel beobachtet werden.

Auch Versuche, analog zu den von OLAH durchgeführten FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierungen von Aromaten mit Alkyltriflaten [58] in der Gegenwart von Lewissäuren wie Aluminiumchlorid oder Bortribromid Umsetzungen des Triflates 98 mit den Olefinen zu erreichen, schlugen ebenfalls fehl. Mit Aluminiumchlorid konnte lediglich zu einem geringen Prozentsatz das Vinylchlorid 122 nachgewiesen werden. Der Zusatz von Bortribromid führte ausschließlich zu polymeren Produkten.



122

Das phenylsubstituierte Triflat 99 zeigt erwartungsgemäß das gleiche Verhalten wie das Triflat 98. Selbst bei Temperaturen von 80°C tritt mit Cyclohexen oder Cycloheptен keinerlei Reaktion ein. Eine weitere Steigerung der Reaktionstemperatur erscheint im Hinblick auf die sicherlich geringe thermische Stabilität der zu erwartenden Cyclopropanderivate 123 wenig sinnvoll.



123

Damit bleibt die silberfreie Cycloaddition von solvolytisch erzeugten Vinylkationen an Olefine auf das äußerst reaktive Triflat 96 beschränkt.

5 Cycloadditionen des Vinylkations 31a an Olefine in Gegenwart von Kupfer(I)- und Thallium(I)salzen

5.1 Vorbemerkungen

Wie die bisher vorgestellten Reaktionen zeigen, scheint die Bildung von Cyclobutenen bei der Cycloaddition des Vinylkations 31a an Olefine an die Anwesenheit von Silberionen gebunden zu sein. Dabei könnte, wie auch schon in Kapitel 4.1 erwähnt, die Fähigkeit des Silbers zur Komplexbildung mit ungesättigten organischen Verbindungen eine erhebliche Rolle spielen, indem das Silber beide Reaktionspartner an sich bindet und in einer template-Reaktion die Viering-Produkte entstehen. Wenn diese Vermutung richtig ist, dann sollten andere gut komplexierende Metallionen ebenfalls zur Bildung von Cyclobutenen,

nicht komplexierende Metallionen dagegen zur Bildung von Cyclopropanderivaten führen.

Als Vertreter der ersten Gruppe wurde das Kupfer(I)-Ion ausgewählt. Kupfer(I) bildet mit Olefinen sehr leicht Komplexe, die im allgemeinen etwas stabiler sind als die entsprechenden Silber(I)-Olefinkomplexe. Analog zum Silber wird auch für das Kupfer(I) bei der photochemischen Olefindimerisierung ein template-Effekt diskutiert [45].

Als besonders stabil haben sich die Olefinkomplexe des Kupfertriflates erwiesen. Sie sind leicht zugänglich und in organischen Lösungsmitteln gut löslich [60].

Gleichzeitig besitzt das Kupfer(I) wie das Silber(I) eine hohe Affinität zu Halogenidionen. Die Bindungsenthalpie der Cu-Br-Bindung liegt etwa in der gleichen Größenordnung wie die der Ag-Br-Bindung [61]. Zusammen mit der Unlöslichkeit des Kupfer(I)-bromids in den meisten organischen Lösungsmittel ist die Bildung des Vinylkations 31a aus dem Vinylbromid 30a durchaus denkbar.

Als nicht komplexierendes Metallion wurde das Thallium(I) ausgewählt. Insbesondere die Schwerlöslichkeit des Thallium(I)-bromids war für die Wahl dieses Metalls ausschlaggebend. Als Salze sollten das bisher noch nicht bekannte Thallium(I)tetrafluoroborat und das erst seit sehr kurzer Zeit bekannte Thallium(I)triflat [62] verwendet werden.

5.2 Reaktionen mit Kupfer(I)triflat

5.2.1 Kupfer(I)triflat-Olefinkomplexe

Die in der Literatur beschriebene Darstellung von Kupfer(I)-triflat-Olefinkomplexen geht von dem Kupfer(I)triflat-Benzol-komplex aus. Dieser Komplex entsteht bei der Reaktion von Kupfer(I)oxid mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Benzol. Durch Zugabe von Olefinen wie z.B. Cyclopenten, Cyclohepten, Cycloocten usw. wird das verhältnismäßig schwach gebundene Benzol verdrängt und es bilden sich Lösungen der CuOTf-Olefin-komplexe in Benzol [60]. Die so erhaltenen Lösungen sind für die Cycloaddition von Vinylkationen an Olefine jedoch nicht verwendbar, da das Benzol ebenfalls mit den Vinylkationen reagieren kann. Trotz der im Vergleich zu den Olefinen nur schwachen Bindung des Benzols an das Kupfer gelingt eine vollständige Entfernung des Benzols nur durch Eindampfen der Lösung im Vakuum und anschließendes Erhitzen des zurückbleibenden Salzes auf über 120°C. Dabei wird auch ein großer Teil des komplex gebundenen Olefins entfernt. Das freie Kupfer(I)triflat ist unter diesen Bedingungen jedoch sehr instabil und zersetzt sich relativ schnell unter Disproportinierung zu elementarem Kupfer und Kupfer(II)triflat. Deshalb wurde zunächst nach einer schonenderen Methode zur benzolfreien Darstellung der Kupfer(I)-triflat-Olefinkomplexe gesucht.

Dabei zeigte sich, daß eine Suspension von Kupfer(I)oxid in Olefinen Cyclopenten, Cyclohepten oder Z-Cycloocten mit einem geringen Überschuß an Tf_2O sehr schnell zu Lösungen von Kupfer-triflat in dem jeweiligen Olefin reagiert. Das überschüssige Tf_2O läßt sich im Gegensatz zum Benzol leicht durch Eindampfen

dieser Lösungen im Vakuum bei Raumtemperatur entfernen. Das zurückbleibende Kupfertriflat enthält genügend komplex gebundenes Olefin, so daß unter diesen Bedingungen keine Zersetzung beobachtet werden kann. Gibt man anschließend das jeweilige Olefin zu dem festen Rückstand, dann löst sich dieser vollständig auf. Auch in den für die Cycloaddition gebräuchlichen Lösungsmitteln 1,2-Dichlorethan oder Methylenchlorid lösen sich die Kupfer(I)triflat-Olefinkomplexe vollständig. Alle CuOTf-Olefinlösungen sind gegenüber Luft und Feuchtigkeit äußerst empfindlich und müssen daher unter trockenem Stickstoff hergestellt und umgesetzt werden.

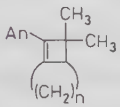
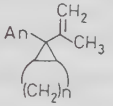
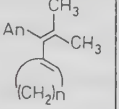
5.2.2 Reaktionen von Kupfer(I)triflat-Olefinkomplexen mit dem Vinylbromid 30a

Die CuOTf-Komplexe aus Cyclopenten, Cyclohepten und Z-Cyclooctен wurden mit dem Vinylbromid 30a, der sterisch gehinderten Base 104 in einem Gemisch aus dem entsprechenden Olefin und 1,2-Dichlorethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 24 h bildet sich ein weißer Niederschlag, der wahrscheinlich aus Kupfer(I)-bromid und dem Pyridiniumtriflat 111 besteht. Zur Entfernung der Kupfersalze extrahiert man mehrmals mit wässrigem Ammoniak.

Die gaschromatographische Analyse zeigt bei allen Reaktionen vollständige Umsetzung des Vinylbromids 30a.
Mit Cyclohepten bildet sich zu 80% das Cyclobuten 71. Das Cyclopropanderivat 115 ist nicht nachweisbar. Allerdings entsteht auch hier wie bei der Reaktion mit Silbersalzen (vgl. Kapitel 3.4.3) ein weiteres, zu dem Cyclobuten 71 isomeres Produkt mit 10% Anteil.

Die Reaktion mit Z-Cycloocten ergibt sowohl das Cyclobuten 73 als auch das Cyclopropanderivat 78. Die Produktverteilung ist mit 62% für das Cyclobuten und 35% für das Cyclopropanderivat etwas anders wie bei der Reaktion mit Silbersalzen.
Wird Cyclopenten als Olefin verwendet, so tritt wie auch bei der Reaktion mit Silberhexafluoroantimonat (vgl. Kapitel 3.4.2) ein sehr hoher Anteil an polymeren Produkten (70%) auf. Die flüchtigen Produkte verteilen sich zu 19% auf das Cyclopropanderivat 65 , zu 6% auf das Dien 64 und zu 4% auf das weitere, bisher nicht identifizierte Isomere.

Tabelle 14
Vergleich der Reaktionen des Vinylbromides 30a mit Olefinen und Kupertriflat bzw. Silberhexafluoroantimonat

Olefin	Salz				nicht identifiziert
Cyclopenten	$AgSbF_6$	-	8	2	3
	CuOTf	-	19	6	4
Cyclohepten	$AgSbF_6$	85	-	-	15
	CuOTf	80	-	-	10
Z-Cycloocten	$AgSbF_6$	71	24	-	-
	CuOTf	62	35	-	-

In Tabelle 14 sind die Reaktionen des Vinylbromides 30a mit CuOTf und Olefinen den entsprechenden Reaktionen mit $AgSbF_6$ gegenübergestellt. Die Reaktionen zeigen bei allen Olefinen recht gut Übereinstimmungen. Die Unterschiede in der Ausbeute

bei Cyclopenten sind wohl auf die große Ungenauigkeit der Polymerbestimmung zurückzuführen.

5.3 Reaktionen mit Thallium(I)triflat und Thallium(I)tetrafluoroborat

Über die Darstellung und die Eigenschaften von Thalliumtriflat und Thalliumtetrafluoroborat ist in der Literatur nur sehr wenig bekannt.

Das Triflat ist allerdings leicht aus Thalliumcarbonat und Trifluormethansulfonsäure zugänglich. Über die Darstellung dieses Salzes berichteten kürzlich MARKS et al.[62].

Das Thalliumtriflat ist wie das Silbertriflat in 1,2Dichlorethan und Olefinen schwer löslich. Während jedoch mit dem Silbersalz eine Umsetzung des Vinylbromides 30a zum Vinylkation 31a erreicht werden kann, tritt mit dem Thalliumsalz und dem Vinylbromid 30a unter Cycloadditionsbedingungen keinerlei Reaktion ein.

Wegen der im Gegensatz zu dem Triflat erhöhten Löslichkeit des $AgBF_4$ wurde auch das bisher unbekannte $TlBF_4$ hergestellt. Die Synthese geht analog zum Silbersalz [63] von TlF aus, welches mit Bortrifluorid in Nitromethan umgesetzt wird.

Dieses Salz erwies sich im Gegensatz zum $AgBF_4$ als vollkommen unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Deshalb war auch hier keinerlei Umsetzung des Vinylbromides 30a zu beobachten.

Wegen der Unlöslichkeit der beiden Thalliumsalze in den genannten Lösungsmitteln wurde auf Reaktionen des Triflates 96 mit Olefinen unter Zusatz dieser Salze verzichtet.

6 Diskussion der Reaktionsmechanismen der Cycloaddition von Vinylkationen an Olefine

6.1 Vorbemerkungen

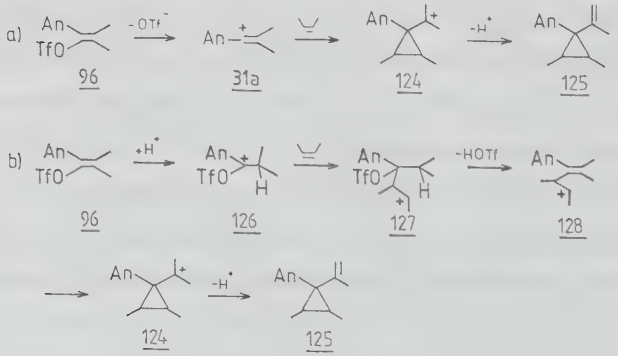
Wie die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen, ist die Produktverteilung bei der Reaktion des Vinylkations 31a entscheidend von den Reaktionsbedingungen abhängig: Bei der Reaktion in Gegenwart von Silber(I)- und Kupfer(I)-Ionen entstehen hauptsächlich Cyclobutene, während ohne diese Metallionen Cyclopropanderivaten gebildet werden.
Weiterhin ist auch eine Abhängigkeit der Produktverteilung von der stabilisierenden Wirkung des α-Arylrestes im Vinylkation zu erkennen.
Die Diskussion gliedert sich daher in folgende drei Abschnitte:
Zunächst wird die metallfreie Reaktion des Vinylkations 31a ausgehend von dem Triflat 96 betrachtet. Dabei wird sowohl auf den Solvolysemechanismus des Triflates als auch auf die Bildung der Cycloadditionsprodukte näher eingegangen.
Das nächste Kapitel befaßt sich mit dem Einfluß von Silber(I)- und Kupfer(I)-Ionen auf die Cycloadditionsreaktion des Vinylkations 31a mit Olefinen.
Im letzten Abschnitt wird Rolle des α-Arylrestes im Verlauf der Reaktion diskutiert.

6.2 Cycloaddition des Vinylkations 31a

6.2.1 Solvolyse von Vinyltriflaten im unpolaren Medium

Die eingehenden Untersuchungen von STANG und ANDERSON (vgl. Kapitel 4.2) bei der Alkylierung von Aromaten mit Vinyltriflaten [47] haben gezeigt, daß auch im unpolaren, nicht solvatisierenden Medium die Bildung von Vinylkationen möglich ist. Trotzdem wäre alternativ zu einem Vinylkationen mechanismus bei der Reaktion des Vinyltriflates 96 mit Olefinen auch ein Additions-Eliminierungsmechanismus denkbar. Beide Mechanismen sind in Schema 24 zusammengestellt.

Schema 24



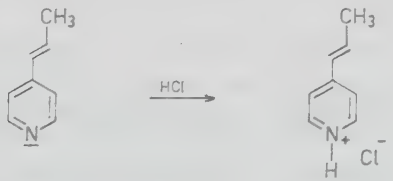
Der Mechanismus a) geht von der Bildung eines Vinylkations 31a im ersten Schritt der Reaktion aus, welches dann mit dem Olefin reagiert.

Der Mechanismus b) beinhaltet im ersten Schritt die Protonierung der Doppelbindung des Vinylkations. Das dabei gebildete Benzylkation 126 reagiert mit dem Olefin, wobei das Carbenium-

ion 127 entsteht. Nach Eliminierung von Trifluormethansulfonsäure zum Homoallylkation 128 und Umlagerung zum Cyclopropylmethylkation 124 können sich schließlich die Cyclopropanderivate 125 bilden.

Folgende experimentellen Beobachtungen schließen den Mechanismus b) mit hoher Wahrscheinlichkeit aus:

1) Bei der Reaktion der Vinyltriflate 96, 98 und 99 wurde ein ca. 1.5-facher Überschuß der sterisch gehinderten Base 104 verwendet. Zudem wurde die Base stets vor dem Olefin zu dem frisch hergestellten Triflat gegeben. Damit sollten sowohl die noch von der Synthese der Triflate vorhandenen Säurespuren als auch die im Verlauf der Reaktion entstehenden Protonen sofort neutralisiert werden. Die Base 104 besitzt in 50%igem Ethanol einen $pK_a = 4.41$ [64], der mit dem $pK_a = 4.38$ von Pyridin [65] vergleichbar ist. Außerdem bilden Alkenylpyridine 129 mit Chlorwasserstoffsäure sofort die Hydrochloride 130. Addition an die Doppelbindung tritt dagegen unter diesen Bedingungen nicht ein [66].



129 130

2) Die Triflate 96, 98 und 99 zeigen unter den Cycloadditionsbedingungen eine deutliche Abnahme der Reaktivität mit der Abnahme der stabilisierenden Wirkung des Arylrestes: Das anisylsubstituierte Triflat 96 reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Olefinen, das tolyl- und das phenylsubsti-

tuierte Triflat 98 und 99 reagieren selbst bei Temperaturen von 80°C nicht. Diese Abstufung der Reaktivität wird auch bei Arylvinylbromiden (vgl. Tabelle 4, Kapitel 3.1) und bei Arylvinyltosylaten unter Solvolysebedingungen in polaren Lösungsmitteln gefunden [20,28].

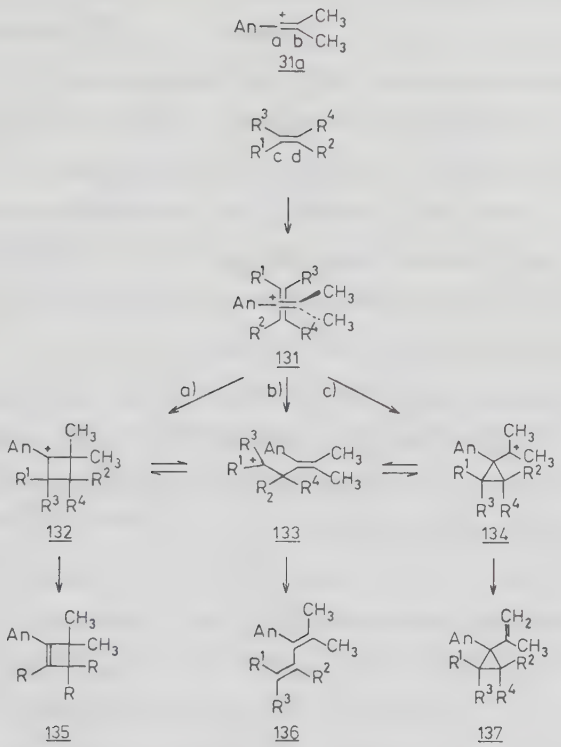
3) Bei der Reaktion des Triflates 96 mit Cyclohepten unter Zusatz von Silbertetrafluoroborat und Tetramethylammoniumtetrafluoroborat entsteht zwischen 2% und 10% das Vinylfluorid 32a (s. Tabelle 13). Diese Verbindung kann als direktes Abfangprodukt des Vinylkations 31a angesehen werden.

4) Auch die Stereochemie der Reaktion des Triflates 96 mit den isomeren 2-Butenen schließt den Mechanismus b) mit hoher Wahrscheinlichkeit aus. Die Addition des Benzylkations 126 an das Olefin (Schema 24b) muß nach einem zweistufigen Mechanismus verlaufen. Zumindest auf der Stufe des dabei zuerst gebildeten Carbeniumions 127 sollte eine Rotation um die ehemalige Olefinbindung und damit Verlust der Stereochemie des Olefins eintreten können. Besonders bei der Reaktion mit Z-2-Buten wäre daher die Bildung eines Gemisches der isomeren Cyclopropane 83 und 84 (s. Kapitel 4.4.5) zu erwarten. Im Gegensatz zu dem Benzylkation 126 kann aber das Vinylkation 96 in einem Schritt und damit stereospezifisch mit dem Olefin reagieren (s. folgendes Kapitel).

6.2.2 Mechanismus der Cycloaddition des Vinylkations 31a mit Olefinen

Wie bereits in Kapitel 1.2 (Schema 2) ausgeführt, kann die Cycloaddition von Vinylkationen an Olefine nach drei verschiedenen Mechanismen ablaufen. In Schema 25 sind diese Mechanismen

Schema 25

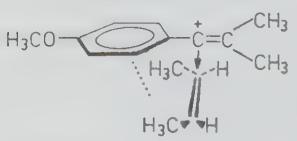


noch einmal für die Reaktion des Vinylkations 31a mit Olefinen zusammengestellt. Das Vinylkation ist dabei als freies Ion ohne das Triflation als Gegenion dargestellt. Dies entspricht sicherlich nicht den wahren Verhältnissen, da in den unpolaren Reaktionsmedien nur enge Ionenpaare existieren können. Der Angriff des Olefins auf das lineare Vinylkation 31a kann jedoch von der dem Anion gegenüberliegenden Seite her erfolgen und dürfte daher von diesem kaum beeinflußt werden.

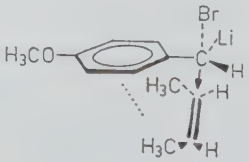
Die hauptsächliche Bildung von Cyclopropanderivaten bei der Reaktion des Vinylkations 31a mit Olefinen legt nahe, daß die Reaktion nach dem von WAGNER und GOMPPER [7] vorausgesagten [2+1]-Mechanismus c) abläuft. Wegen der Umlagerungsmöglichkeiten zwischen den über die Mechanismen a) und b) entstehenden Cyclobutylkationen 132 bzw. Homoallylkationen 134 und den Cyclopropylmethylkationen 134 können die Mechanismen a) und b) jedoch nicht von vornherein ausgeschlossen werden. Deshalb sollen alle drei Mechanismen eingehend betrachtet und an den Ergebnissen dieser Arbeit gemessen werden.

Alle drei Mechanismen gehen von einer gekreuzten Anordnung von Olefin und Vinylkation aus. In dieser Anordnung ist die sterische Hinderung am geringsten und die Orbitalüberlappung zwischen den Reaktionspartnern am größten.
Bei den Z-Olefinen sind prinzipiell zwei Orientierungen möglich je nachdem ob im Übergangszustand 131 $R_1 = R_2 =$ Alkyl, $R_3 = R_4 = H$ oder $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = R_4 =$ Alkyl ist. Wegen der geringeren sterischen Hinderung ist die erste Anordnung energetisch günstiger und wird daher bevorzugt eingenommen. Sie ist in Schema 26a am Beispiel des Z-2-Butens dargestellt. Diese Orientierung kann sich außerdem durch charge-transfer und über van der Waalsche Kräfte zwischen dem Arylrest und den Alkylgruppen des Olefins stabilisieren. Derartige Effekte werden beispielsweise zur Erklärung

Schema 26



a)



b)

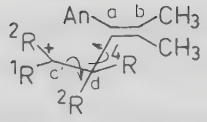
der bevorzugten Bildung des thermodynamisch ungünstigeren syn-Adduktes aus Arylcarbenoiden und Z-Olefinen herangezogen (Schema 26b) [43].

Bei E-Olefinen stehen sich immer eine Alkylgruppe und die in Richtung des Olefins weisende Methylgruppe des Vinylkations gegenüber. Die sterische Hinderung ist damit wesentlich größer als bei den Z-Olefinen. Bei 2,3-Dimethyl-2-buten stehen zwei Methylgruppen auf der Seite des ß-Kohlenstoffatoms des Vinylkations. Eine genügend starke Annäherung des Kations an die Doppelbindung des Olefins ist hier offenbar nicht mehr möglich. Damit erklären alle drei Mechanismen gleichermaßen die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang von Z-2-Buten nach E-2-Buten zu 2,3-Dimethyl-2-buten. Auf die besonderen Verhältnisse bei der Reaktion mit E-Cycloocten wird zu einem späteren Zeitpunkt genauer eingegangen.

Die Unterschiede zwischen den drei Mechanismen bestehen in den bindenden Wechselwirkungen zwischen den Reaktionspartner im ersten Schritt der Reaktion.

Der Mechanismus b) beinhaltet im ersten Schritt die Addition des Vinylkations 31a an ein C-Atom der Doppelbindung des Olefins. Dabei entsteht das Homoallylkation 133. Für die Bildung der Cyclopropanderivate 137 bzw. der Cyclobutylderivate 135 muß das Homoallylkation 133 in einem weiteren Reaktionschritt in die Kationen 134 bzw. 132 umlagern. Bei der Betrachtung dieses Mechanismus erscheint es sinnvoll, zwei Fälle zu unterscheiden:

Der erste Fall geht von einer sehr langsamen Cyclisierung aus. Hier sollte eine Rotation um die Bindung $C_a - C_d$ und $C_d - C_c$



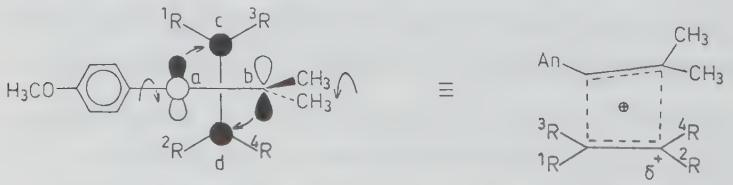
133

möglich sein. Als Folge davon wäre bei der Reaktion mit Z-2-Buten ein Verlust der Stereochemie des Olefins in den Produkten zu erwarten. Auch die syn-Stellung des Arylrestes bezüglich der Alkylgruppen des Olefins ist damit über diesen Mechanismus nur schwer zu erklären. Dieser Fall kann somit ausgeschlossen werden.

Der zweite Fall geht von einer sehr raschen Cyclisierung aus, d.h. das Homoallylkation cyclisiert bevor eine Rotation eintritt. Dieser Fall ist aber von den Mechanismen a) und c) praktisch nicht unterscheidbar, so daß er hier nicht als eigener Mechanismus behandelt werden soll.

Bei dem Mechanismus a) besteht im Übergangszustand eine Vierzentren-Wechselwirkung. Die Bildung des Cyclobutylkations 132 erfordert dabei eine Drehung des Vinylkations bezüglich des Olefins um 90°. Gleichzeitig ist auch eine Drehung um die

Schema 27



131a

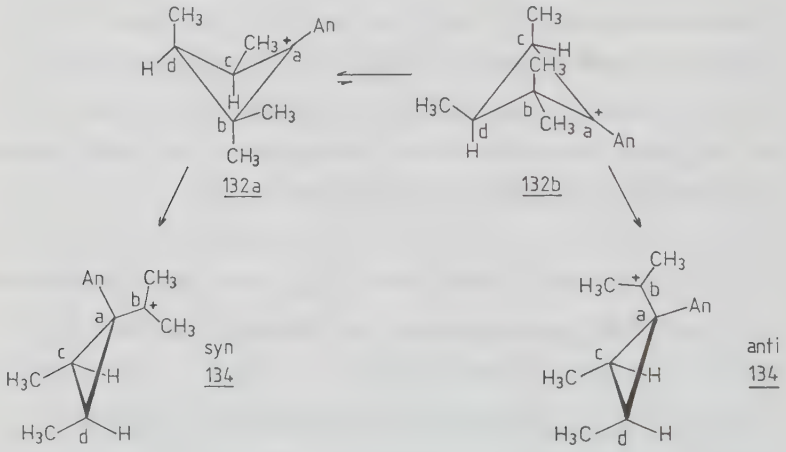
Bindung $C_a - C_b$ in der Vinylkomponente um 180° notwendig (Schema 27). Im Verlauf dieser Drehungen lösen sich die π-Bindungen

der beiden Reaktionspartner, und es entstehen die neuen σ-Bindungen des Cyclobutylkations 132. Diese Reaktion erfolgt zwar in einem Schritt, die Bindungsbildung muß dabei jedoch nicht synchron erfolgen. In Analogie zur Ketenaddition (vgl. Kapitel 1.2) kann dann ein unsymmetrischer Übergangszustand mit einer starken positiven Ladung an C_d formuliert werden. Die positive Ladung ist in dieser Position relativ schlecht stabilisiert. Erst zu einem späten Zeitpunkt der Reaktion kann sich die stabilisierenden Wirkung des Arylrestes wieder voll entfalten. Zusammen mit der sterischen Hinderung im Verlauf der Drehungen dürfte für diesen Mechanismus eine verhältnismäßig hohe Aktivierungsenergie resultieren.

Die Bildung der Cyclopropanderivate 137 erfordert als zweiten Reaktionschritt die Umlagerung der Cyclobutylkationen 132 in die Cyclopropylmethylkationen 134.
Aus der Sicht der Stereochemie der Endprodukte ist dieser zweistufige Mechanismus durchaus möglich. Der erste Reaktionsschritt verläuft unter Erhalt der Konfiguration der Atome C_c und C_d. In der anschließenden Umlagerung wird die Konfiguration dieser Atome ebenfalls nicht verändert [67].
Die syn-Stellung des Anisylrestes bezüglich der Alkylgruppen des Olefins in den Cyclopropanderivaten ergibt sich hier aus folgender Überlegung: Cyclobutylkationen sind nicht eben gebaut [67]. Die Cyclobutylkationen 132 können in den in Schema 28 dargestellten Konformationen 132a und 132b vorliegen. Für die Bildung der syn-Produkte muß die Umlagerung aus der Konformation 132a erfolgen. Diese Konformation ist durch die geringere sterische Hinderung zwischen den Methylgruppen an

C_c und C_b energetisch günstiger als die Konformation 132b. Gleichzeitig dürfte die Aktivierungsenergie für die Umlagerung aus der Konformation 132a niedriger sein, da hier im Vergleich zur Reaktion aus der Konformation 132b die beiden Methylgruppen an C_b von den Alkylgruppen an C_c und C_d weggedreht werden.

Schema 28

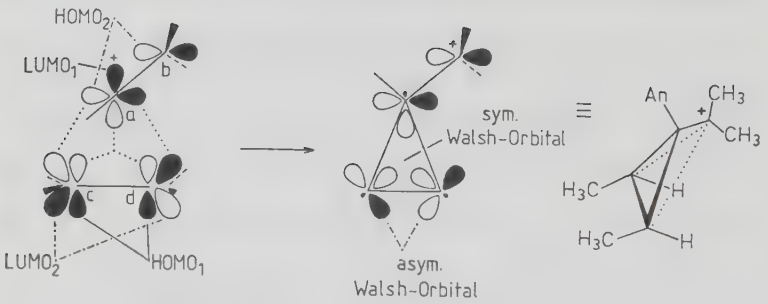


Gegen den Ablauf der hier untersuchten Cycloaddition über den [2+2]-Mechanismus a) mit anschließender Umlagerung der Cyclobutylkationen 132a in die Cyclopropylmethylkationen 134 spricht jedoch ein Vergleich der Stabilitäten der Cyclobutyl- und Cyclopropylmethylkationen 132 und 134. Beide Ionen haben tertiären Charakter. In den Cyclobutylkationen erfolgt die Stabilisierung hauptsächlich über die Anisylgruppe. In den Kationen 134 übernimmt dagegen der Cyclopropanring die Stabilisierung. Aus Solvolysedaten [68] und Gasphasen-Untersuchungen an tertiären Carbeniumionen [69] ergibt sich, daß ein Anisylrest auf α-ständige kationische Zentren stärker

stabilisierend wirkt als ein Cyclopropanring. Gleichzeitig ist die Ringspannung und die sterische Hinderung zwischen den Substituenten im Vierring geringer als im Dreiring. Die Cyclobutylkationen 132 sollten daher stabiler sein als die Cyclopropylmethylkationen 134. Die Umlagerung 132 zu 134 ist damit wohl thermodynamisch ungünstig.

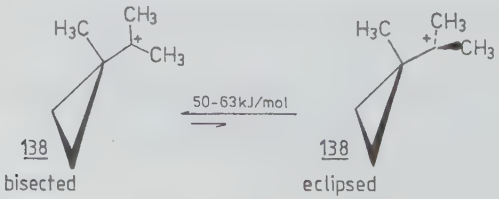
Als letztes bleibt die Betrachtung des Mechanismus c). Dieser Mechanismus ist als einziger einstufig in Bezug auf die Bildung der Cyclopropylmethylkationen 134. Damit ergibt sich hier problemlos der Erhalt der Stereochemie des Olefins und die syn-Stellung des Arylrestes bezüglich der Alkylgruppen des Olefins. Der Übergangszustand für diese Reaktion beinhaltet nur bindende Wechselwirkungen zwischen dem elektrophilen Zentrum C_a und den beiden olefinischen Kohlenstoffatomen C_c und C_d. Nach Berechnungen von WAGNER und GOMPPER (vgl. Kapitel 1.2) soll dieser Mechanismus energetisch günstiger sein als der erste Schritt des Mechanismus a) [7]. Diese Rechnungen beziehen sich allerdings auf das unsubstituierte System. Eine Übertragung auf die hier betrachtete Cycloaddition ist daher nicht ohne weiteres möglich [70]. Diese Reaktion soll daher mit Hilfe der Grenzorbital-Methode näher betrachtet werden. Nach diesem Verfahren überlappt bei symmetrieerlaubten Reaktionen das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) der einen Komponente mit dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) der anderen Komponente und umgekehrt [71]. Wie aus Schema 29 hervorgeht, entspricht dies einer Überlappung des leeren p-Orbitals ($LUMO_1$) des Vinylkations mit dem bindenden Molekülorbital ($HOMO_1$) der Doppelbindung des Olefins sowie einer Überlappung zwischen dem antibindenden

Schema 29



Molekülorbital ($LUMO_2$) dieser Doppelbindung und dem bindenden Molekülorbital ($HOMO_2$) der Doppelbindung des Vinylkations. Verfolgt man dieses Bild konsequent weiter, dann gehen $LUMO_1$ und $HOMO_1$ in das symmetrische WALSH-Orbital des Cyclopropanringes über. Aus dem $LUMO_2$ und dem $HOMO_2$ bildet sich eines der antisymmetrischen WALSH-Orbitale des Dreirings, das in Wechselwirkung steht mit dem jetzt leeren p-Orbital am ß-C-Atom der Vinylkomponente. Mit anderen Worten, aus dem Vinylkation 31a und dem Olefin entsteht ein Cyclopropylmethylkation 134 in der durch den Cyclopropanring stabilisierten, bisectionalen Konformation [72].

NMR-spektroskopische Untersuchungen an dem 2-(1-Methylcyclopropyl)-prop-2-ylkation 138 haben gezeigt, daß tertiäre Cyclopropylmethylkationen die bisektionale Konformation stark bevorzugen. Die Rotationsbarriere liegt zwischen 50 - 63 kJ/mol (12 - 15 kcal/mol) [73].

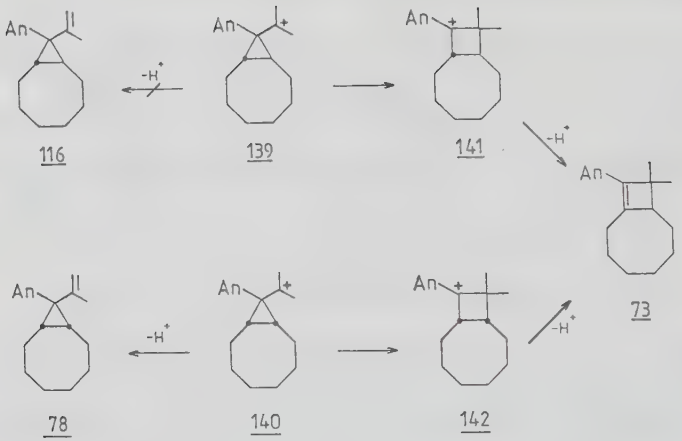


Der [2+1]-Mechanismus c) könnte demnach aus zwei Gründen eine niedrigere Aktivierungsenergie besitzen als die Bildung der thermodynamisch günstigeren Cyclobutlkationen nach Mechanismus a): Zum einen erfordert die Bildung des Cyclopropylmethylkations keine Drehung der Reaktionspartner im Übergangszustand. Zum anderen kann die positive Ladung im ganzen Reaktionsverlauf optimal stabilisiert werden.

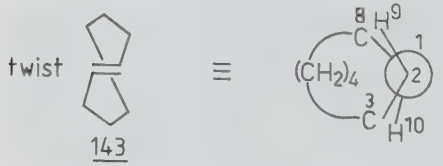
Die Bildung der Cyclopropylmethylkationen 134 aus dem Vinylkation 31a und Olefinen scheint daher einer kinetischen Kontrolle zu unterliegen. Dieses Kation hat jetzt zwei Möglichkeiten: Es kann durch Eliminierung eines Protons in die Cyclopropanderivate 137 übergehen oder in das stabilere Cyclobutylkation 132 umlagern, wodurch letztlich Cyclobutene 135 entstehen. Wie die Betrachtung der Produktverteilung der Z-Olefine und des E-2-Butens zeigt (vgl. Tabelle 13), ist die direkte Eliminierung zu den entsprechenden Cyclopropanderivaten 137 bevorzugt.

Die ausschließliche Cyclobutenbildung bei der Reaktion des Vinylkations 31a mit E-Cycloocten bedarf einer besonderen Erklärung. Wie bereits in Kapitel 4.4.4 beschrieben, sind das E- und das Z-Bicyclo[6.1.0]nonan-Gerüst von vergleichbarer Stabilität [52]. Daher ist es nicht verständlich, warum das Cyclopropylmethylkation 139 (gebildet aus dem Vinylkation 31a und E-Cycloocten) quantitativ in das Cyclobutylkation 141 umlagert, während das aus Z-Cycloocten und dem Vinylkation 31a gebildete Kation 140 hauptsächlich (Cyclopropanderivat 78: 83%, Cyclobuten 73: 5%) in das Cyclopropanderivat 78 übergeht (Schema 30).

Schema 30



Die ausschließliche Bildung des Cyclobutens 73 bei der Reaktion mit E-Cycloocten kann daher nur durch einen im Vergleich zum Z-Cycloocten unterschiedlichen Verlauf des ersten Reaktionsschrittes erklärt werden. Mit E-Cycloocten tritt offensichtlich wesentlich leichter eine [2+2]-Cycloaddition ein. Dieses Verhalten wird durch die besondere Geometrie der Doppelbindung des E-Cyclooctens hervorgerufen. Mit Elektronenbeugungs-Untersuchungen läßt sich zeigen, daß E-Cycloocten in der twist-Konformation 143 vorliegt. In dieser Konformation werden sowohl



$\omega_1(3-2-1-8) = 136.0°$

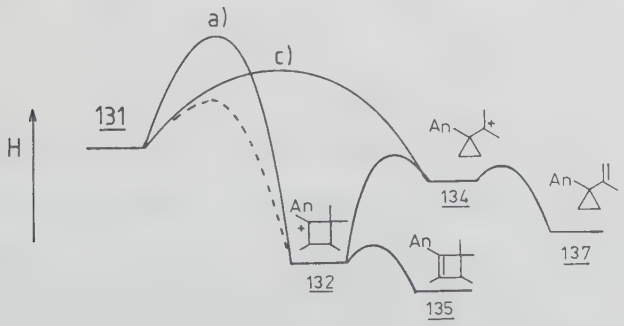
$\omega_2(9-2-1-10) = 177.5°$

die Kohlenstoffatome C_3 und C_8 als auch die olefinischen Protonen H_9 und H_{10} aus der Ebene der Doppelbindung herausgezogen [74]. Von dieser starken Verzerrung sind nach MO-Berech-

nungen auch die p-Orbitale der Doppelbindung betroffen. Sie stehen in diesem Olefin nicht mehr parallel zueinander, sondern sind um einen Winkel von 16.3° gegeneinander verdreht [75]. Durch die starke Verzerrung des Olefins ist die Annäherung an das Vinylkation 31a im Vergleich zu den eben gebauten Olefinen wesentlich erleichtert. Außerdem werden die für die [2+2]-Cycloaddition notwendigen Drehungen durch die nach unten abgebogenen Substituenten der Doppelbindung weniger stark behindert. Die thermodynamisch bevorzugte Bildung des Cyclobutylkations 141 ist damit offenbar auch kinetisch günstiger als die Bildung des Cyclopropylmethylkations 139.

Schema 31 gibt die Energieverhältnisse der Reaktion des Vinylkations 31a mit Olefinen qualitativ wieder. Normale Z- und E-Olefine reagieren mit dem Vinylkation 31a wegen der zu großen sterischen Hinderung und der damit verbundenen hohen Aktivierungsenergie nicht in einer [2+2]-Cycloaddition unter Bildung der thermodynamisch günstigen 1-Anisylcyclobutylkationen 132. Stattdessen weicht hier das System in Richtung

Schema 31

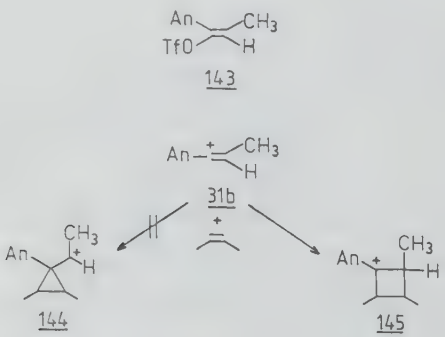


auf Cyclopropylmethylkationen 134 aus. Durch die sehr leichte Eliminierung eines Protons können diese thermodynamisch ungünstigen Kationen in Form der Cyclopropanderivate 137 abgefangen werden. Sobald die Aktivierungsenergie der [2+2]-Cycloaddition abnimmt, wie z.B. bei E-Cycloocten (gestrichelte Kurve in Schema 31), bilden sich ausschließlich Cyclobutylkationen und damit Cyclobutene 135.

Die mechanistischen Voraussagen von WAGNER und GOMPPER [7] treffen daher offensichtlich nur für den Fall einer stark sterisch gehinderten Cycloaddition zu.

Für die Absicherung dieser Hypothese wären Reaktionen mit dem Vinylkation 31b, das nur eine ß-Methylgruppe enthält, von besonderem Interesse. Bei diesen Reaktionen ist der Übergangszustand der Cycloaddition weniger stark sterisch beansprucht, da jetzt auf Seite des Olefins ein Wasserstoffatom anstelle einer Methylgruppe steht. Gleichzeitig nimmt auch die Stabilität der Cyclopropylmethylkationen 144 im Vergleich zu den Kationen 134 ab. Beide Effekte sollten daher die Reaktion mit dem Vinylkation 31b in Richtung auf die Cyclobutylkationen 145 verschieben (Schema 32). Das Triflat 143 konnte bisher jedoch

Schema 32

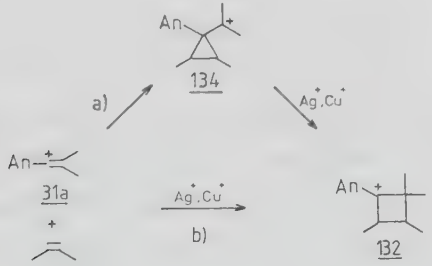


nicht erhalten werden. Wie erste Vorversuche gezeigt haben, eliminiert diese hoch reaktive Verbindung während der Synthese bereits zu 1-Anisylpropin. Auf die Reaktionen mit dem Vinylkation 31b mußte daher im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden.

6.3 Mechanismus der Cycloaddition des Vinylkations 31a mit Olefinen in der Gegenwart von Silber(I)- und Kupfer(I)-Ionen

Diese Kapitel befaßt sich mit dem unterschiedlichen Ablauf der Cycloaddition des Vinylkations 31a mit Olefinen in der Gegenwart von Silber(I)- oder Kupfer(I)-Ionen im Vergleich zu der Reaktion ohne diese Ionen. Für dieses Verhalten bieten sich die in Schema 33 dargestellten Mechanismen an.

Schema 33

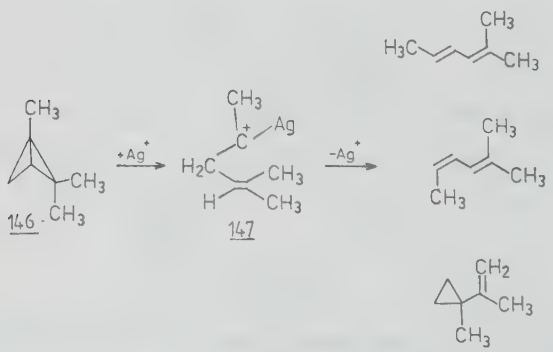


Wie aus Kapitel 4.4.6 hervorgeht, sind die bei der metallfreien Cycloaddition entstehenden Cyclopropanderivate gegenüber Silberionen stabil. Dies schließt jedoch eine Reaktion der primär gebildeten Cyclopropylmethylkationen mit Silberionen nicht aus. Deshalb geht der Mechanismus a) analog zu der metallfreien Cycloaddition von der Bildung eines

Cyclopropylmethylkations 134 im ersten Schritt der Reaktion aus. Dieses lagert sich anschließend unter Einfluß der Silber- oder Kupferionen in das Cyclobutylkation 132 um.
Beim Mechanismus b) wird von einer direkten Bildung der Cyclobutylkationen 132 ausgegangen, wobei das Metallion in den Cycloadditionsschritt eingreift und als template wirkt.

Die Grundlage für den Mechanismus a) bilden die von PAQUETTE [50] bzw. SALOMON [76] untersuchten, durch Silber(I)- bzw. Kupfer(I)-Ionen katalysierten Umlagerungen von alicyclischen Verbindungen, die gespannte Cyclopropanringe enthalten. Als Beispiel gibt Schema 34 die Umlagerung des Trimethylbicyclobutans (146) wieder [50]. Bei dieser Reaktion erfolgt ein elektrophiler Angriff des Silbers auf einen der gespannten Cyclopropanringe, wobei sich ein silberorganisches Carbeniumion 147 bildet.

Schema 34



Voraussetzung für diese Reaktion ist der durch die Spannung erhöhte p-Charakter der Bindungen der Cyclopropanringe im Bicyclobutan 146. Analog zu ungesättigten Systemen können diese Systeme über die WALSH-Orbitale mit Übergangsmetallionen Komplexe eingehen [73]. Aus diesen Komplexen bilden sich die metall-

organischen Carbeniumionen, welche zu weniger gespannten Verbindungen weiter reagieren.
In den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Cyclopropylmethylkationen 132 ist die Spannung und damit der p-Charakter der σ-Bindungen weitgeringer als in den von PAQUETTE untersuchten Systemen. Zusätzlich wird durch das kationische Zentrum die Elektronendichte im Cyclopropanring herabgesetzt. Cyclopropane mit -I-Substituenten gehen aber in der Regel keine Komplexe mehr mit Übergangsmetallionen ein [78].
Beide Effekte lassen eine Beschleunigung der Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerung durch Silber(I)- oder Kupfer(I)-Ionen als sehr unwahrscheinlich erscheinen, so daß der Mechanismus a) ausgeschlossen werden kann.

Wie stellt sich nun die Cycloaddition des Vinylkations unter der Annahme eines templat-Effektes dar?
Bereits in Kapitel 4.1 wurde daraufhingewiesen, daß bei einer Vielzahl von metallkatalysierten Cycloadditionen das Metall einen templat-Effekt ausübt. Wichtig ist dabei die Bindung der beiden organischen Reaktionspartner an das Metall [45]. Diese Bindung erfolgt auf Seite der Olefine über die Orbitale der π-Bindung, während das Metallion seine d-Orbitale zur Verfügung stellt [79]. Der Grund für eine Erleichterung der Reaktion durch das Metall liegt in der Beteiligung der Metallorbitale im Verlauf der Cycloaddition [80]. Der genaue Ablauf ist in vielen Fällen jedoch noch weitgehend ungeklärt. Außerdem handelt es sich bei den in der Literatur bekannten metallkatalysierten Cycloadditionen um Reaktionen mit neutralen Verbindungen. Daher können aufgrund von Literaturdaten keine Aussagen über den Mechanismus der hier untersuchten Cycloaddition

des Vinylkations 31a mit Olefinen gemacht werden. Im folgenden soll daher die Reaktion ausgehend von dem Vinylbromid 30a bzw. dem Triflat 96 schrittweise untersucht werden. Dabei steht die Frage im Vordergrund, ob die Bindung beider Reaktionspartner (Vinylkation 31a und Olefin) an das Silber(I)- oder Kupfer(I)-Ion und damit ein template-Effekt dieser Metalle prinzipiell möglich ist.

Sowohl Silber(I) als auch Kupfer(I) gehen mit einer Vielzahl von Olefinen sehr leicht Komplexe ein [59]. Das Silber(I) bevorzugt dabei die Koordinationszahl zwei, es sind jedoch auch Komplexe mit drei Olefin-Molekülen bekannt [81]. Kupfer(I) neigt im Gegensatz zu Silber(I) eher zur Ausbildung von Komplexen der Koordinationszahl vier. Speziell mit Olefinen sind Komplexe mit zwei bis vier koordinierten Doppelbindungen beschrieben [60]. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß in der Reaktionslösung keine freien Silber(I)- oder Kupfer(I)-Ionen vorliegen, sondern ausschließlich deren Olefin-Komplexe. Die Bildung des Vinylkations 31a aus dem Vinylbromid 30a erfordert eine aktive Beteiligung der Metall-Olefin-Komplexe. Nach kinetischen Untersuchungen ist die Erzeugung eines Carbeniumions aus einem organischen Halogenid mit Hilfe von Silbersalzen ein über mehrere Stufen verlaufender Vorgang (Schema 35) [82]. Zunächst bildet sich aus dem Alkyl- oder Vinylhalogenid [83,84] und dem Silberion ein loser Komplex 148. Dieser zerfällt reversibel in ein Ionenquartett 149. Erst aus diesem Ionenquartett 149 bildet sich im geschwindigkeitsbstimmenden, irreversiblen Schritt das Silberhalogenid und ein Ionenpaar aus Carbeniumion und Gegenion des Silbersalzes.

Schema 35

$$R\text{-}Hal + AgX \rightleftharpoons (R\text{-}Hal\text{-}Ag)^+X^- \quad (148)$$

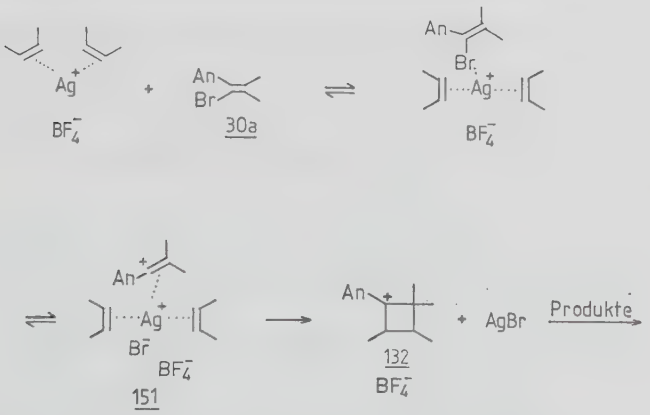
$$(R\text{-}Hal\text{-}Ag)^+X^- \quad (148) \rightleftharpoons R^+Hal^-Ag^+X^- \quad (149)$$

$$R^+Hal^-Ag^+X^- \quad (149) \longrightarrow R^+X^- + AgHal$$

$$R^+X^- \longrightarrow Produkte$$

Überträgt man diesen Mechanismus auf die hier untersuchte Cycloadditionsreaktion, dann ergibt sich der in Schema 36 dargestellte Reaktionsablauf. Das Vinylhalogenid 30a reagiert mit dem durch zwei Olefinmoleküle komplexierten Silberion zu dem losen Komplex 150. Dabei kann entweder Substitution eines Olefins erfolgen oder, wie in Schema 36 dargestellt, eine Aufweitung der Koordinationssphäre des Silbers eintreten. Aus dem losen Komplex 150 bildet sich das Ionenquartett 151.

Schema 36



Dem Ionenquartett 151 kommt eine zentrale Bedeutung zu. Auf dieser Stufe liegen Olefin, Silberion und Vinylkation sehr eng benachbart vor, so daß eine Bindung beider Reaktionspartner

über ihre Doppelbindungen an das Metallion denkbar ist. Damit wäre die entscheidende Voraussetzung für die aktive Beteiligung des Metallions gegeben. Die Reaktion des Vinylbromides 30a mit Kupfertriflat dürfte wohl analog ablaufen und wird hier nicht gesondert behandelt.

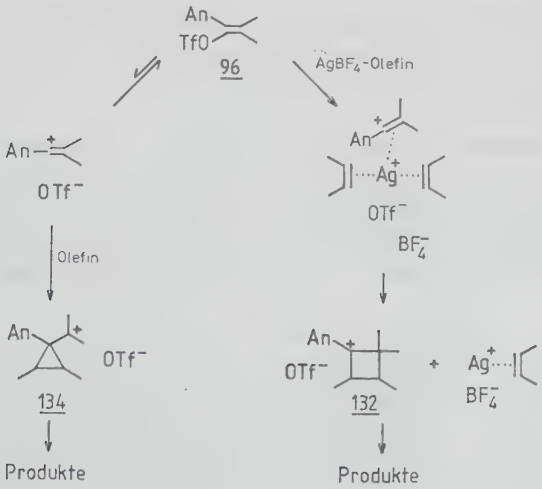
Wie die Reaktion mit E-Cycloocten zeigt, spielt die Stärke der Bindung der Reaktionspartner an das Silber eine wichtige Rolle. Das E-Cyclocten besitzt durch seine hohe Spannung eine besonders stark komplexierende Wirkung auf das Silber (vgl. Tabelle 6, Kapitel 3.4.4). Die Bildung des Vinylfluorids 32a bei der Umsetzung des Vinylbromides 30a mit Silbertetrafluoroborat in Gegenwart von E-Cycloocten zeigt, daß auch mit sehr stark komplexierten Silberionen die Bildung des Vinylkations 31a noch möglich ist. Eine Cycloaddition mit dem an das Silber gebundenen Olefin tritt hier jedoch nicht mehr ein. Das Vinylkation 31a reagiert stattdessen mit dem Tetrafluoroboratanion, welches aufgrund des nicht solvatisierenden Mediums ebenfalls dicht an das Silber angelagert ist. Nur ein geringer Prozentsatz der Vinylkationen verläßt das enge Ionenquartett und kann mit frei in der Lösung befindlichen Olefin-Molekülen Cycloadditionsprodukte bilden.

Unterbindet man die Nebenreaktion mit dem Gegenion des Silbers durch Verwendung des inerten Hexafluoroantimonations, dann kann sich zwar sicherlich das Ionenquartett 151 ebenfalls ausbilden. Es zerfällt jedoch wieder in den Silber-Olefin-Komplex und das Vinylbromid.

Bei der Reaktion ausgehend von dem Triflat 96 wird das Silber zur Erzeugung des Vinylkations 31a nicht benötigt. Durch den Zusatz des Silbersalzes steigt jedoch die Polarität des

Reaktionsmediums stark an. Besonders in der Umgebung des als Ionenpaare vorliegenden Silbertetrafluoroborates könnte daher die Solvolyse des Triflates 96 wesentlich erleichtert sein. Zusätzlich zu diesem kinetischen Salzeffekt ist auch ein spezieller Salzeffekt [85] denkbar. Das gebildete Vinylkation wird durch das Silberion koordiniert und so die Rückreaktion mit dem Triflatanion zum Vinyltriflat 96 unterbunden. Anschließend erfolgt in der Umgebung des Silberions analog zu der Reaktion ausgehend von dem Vinylbromid 30a die Cycloaddition (Schema 37). Diese Vorstellungen erklären auch die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Menge an zugesetztem Silbersalz. Bei geringen Konzentrationen an Silbersalz erfolgt die Solvolyse des Triflates 96 und damit die Reaktion des Vinylkations mit dem Olefin nicht mehr ausschließlich in der direkten Umgebung des Silbers. Diese silberfreie Solvolyse führt dann zur Bildung von Cyclopropanderivaten.

Schema 37

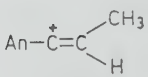


Von besonderem Interesse wären in diesem Zusammenhang kinetische Messungen unter Zusatz von verschiedenen Salzen, um die unterschiedlichen Salzeffekte nachzuweisen.

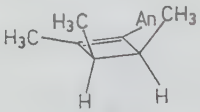
Auch bei dieser Reaktion stellt sich die Frage, ob die primär gebildeten Cyclobutylkationen 132 in einem synchronen oder einem mehrstufigen Prozeß entstehen. Außerdem sind bei dieser Reaktion zwei verschiedene Geometrien im Übergangszustand denkbar. Neben der für die silberfreie Reaktion bekannten gekreuzten Anordnung von Vinylkation und Olefin muß auch eine parallele Anordnung der Reaktionspartner in die Betrachtung miteinbezogen werden. Letztere ist zwar bei der metallfreien, thermischen Reaktion symmetrieverboten [4]. Dieses Verbot kann aber durch die Beteiligung der d-Orbitale des Silbers oder Kupfers an der Reaktion aufgehoben werden [80].

Eine Entscheidung zwischen diesen Mechanismen mit Hilfe von stereochemischen Untersuchungen ist anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Cycloadditionen des Vinylkations 31a nicht möglich. Aufgrund der beiden β-ständigen Methylgruppen des Vinylkations 31a entstehen ausgehend von Z- oder E-Olefinen die gleichen Endprodukte.

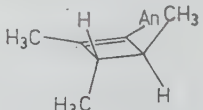
Anders ist es dagegen bei den von BOFINGER [86] durchgeführten Reaktionen des Vinylkations 31b mit den isomeren 2-Butenen. Z-2-Buten ergibt dabei ausschließlich das Cyclobuten 152 mit cis-ständigen Methylgruppen in 3- und 4-Stellung, während



31b



152



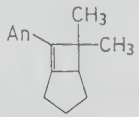
153

Schema 38

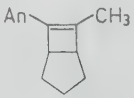
Z-2-Buten,gekreuzt
Z-2-Buten, parallel
E-2-Buten,gekreuzt
E-2-Buten,parallel
152
153

mit E-2-Buten ein Gemisch der Cyclobutenen 152 und 153 im Verhältnis 3:1 entsteht. Außerdem reagiert Z-2-Buten wesentlich schneller als das E-Isomere. Schema 38 zeigt die Produktzusammensetzung, wie sie für eine gekreuzte oder parallele Anordnung zu erwarten ist. Die von BOFINGER erhaltenen Ergebnisse sind nur mit einer gekreuzten Anordnung von Vinylkation und Olefin zu erklären. Bei einer parallelen Anordnung sollte auch mit Z-2-Buten ein Gemisch der isomeren Cyclobutene 152 und 153 entstehen. Weiterhin wären bei dieser Anordnung keine nennenswerten Unterschiede in den Reaktivitäten des Z- und E-Olefins zu erwarten. Die Stereospezifität bei der Reaktion mit Z-2-Buten legt gleichzeitig einen Einstufenprozeß nahe.

Zum Schluß dieses Kapitels muß noch auf die Bildung von Cyclopropanderivaten bei der Cycloaddition des Vinylkations 31a mit Cyclopenten und Z-Cycloocten in Gegenwart von Silber- und Kupfer-Ionen eingegangen werden.
Die Reaktion mit Cyclopenten stellt einen Sonderfall dar, weil hier kein Cyclobuten 63 entsteht. Anhand der Reaktion



63

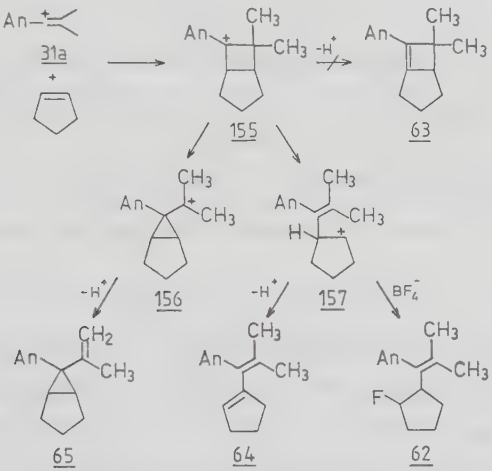


154

des Vinylkations 31b mit Cyclopenten, bei der als Hauptprodukt das Cyclobuten 154 gebildet wird [18], kann auch bei der Reaktion des Vinylkations 31a mit Cyclopenten von der Bildung eines Cyclobutylkations 155 im ersten Schritt der Reaktion ausgegangen werden (Schema 39). Wegen der zu hohen Ringspannung

im Bicyclo[3.2.0]hept-1(7)-en-Gerüst ist jedoch eine direkte Eliminierung zu dem Cyclobuten 63 nicht möglich. Die einzige Stabilisierungsmöglichkeit des primär gebildeten Kations 155 besteht in der Umlagerung zu den isomeren Kationen 156 und 157, welche zu den Produkten weiter reagieren.

Schema 39

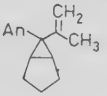
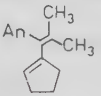
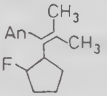


Die Produktzusammensetzung (Tabelle 15) wird von den Reaktivitäten dieser Kationen und den Reaktionsbedingungen bestimmt. Wird Silbertetrafluoroborat verwendet, dann bildet sich als Hauptprodukt das Homoallylfluorid 62.

Offenbar kann nur das Homoallylkation 157 mit dem Tetrafluoroboratanion reagieren. Dies ist auf den sekundären Charakter und die damit erhöhte Reaktivität dieses Kations im Vergleich zu den Cyclobutyl- und Cyclopropylmethylkationen 155 bzw. 156 zurückzuführen. Zusätzlich treten aber auch Eliminierungen zu dem Cyclopropanderivat 65 und dem Dien 64 ein Die Mengenverhältnisse dieser Produkte werden von zwei Effekten beeinflußt.

Tabelle 15

Produktzusammensetzung bei der Reaktion des Vinylbromides 30a mit Silbersalzen bzw. Kupfertriflat und Cyclopenten (%)

Salz			
$AgBF_4$	20	4	68
$AgSbF_6$	8	2	-
CuOTf	19	6	-

Zum einen tritt ein rein statistischer Effekt ein. Das Kation 156 enthält sechs eliminierbare Protonen, das Kation 157 dagegen nur eines. Zum anderen spielt die Acidität der jeweiligen Protonen eine wichtige Rolle. Die Protonen des Cyclopropylmethylkations sind primär, während das Proton im Homoallylkation tertiär ist. Die Eliminierung dieses Protons wird außerdem durch den +M-Effekt der Anisylgruppe stark erschwert. Daraus erklärt sich der größere Anteil an Cyclopropanderivat 65 gegenüber dem Dien 64.

Beim Übergang von $AgBF_4$ zu $AgSbF_6$ bzw. CuOTf kann kein Homoallylfluorid mehr entstehen. Stattdessen erfolgt eine verstärkte Polymerisation. Diese dürfte wohl ebenfalls von dem Homoallylkation 157 ausgehen, da dieses Ion von den drei isomeren Kationen das reaktivste ist.

Für die Bildung des Cyclopropanderivates 78 bei der Reaktion mit Z-Cycloocten bietet sich keine einfache Erklärung an. Der

sehr hohe Anteil an Cyclobuten 73 bei der Reaktion ausgehend von dem Triflat 96 zeigt, daß hier keine Umlagerung des Cyclobutylkations für die Produktbildung verantwortlich sein kann. Vielmehr muß bereits der erste Reaktionschritt auf der Stufe des engen Ionenquartetts (Schema 36 und 37) über die Produktzusammensetzung entscheiden. Auswirkungen können dabei neben dem Olefin auch der Übergang von Bromid zu Triflat und Silber zu Kupfer haben. Eine Abschätzung der Effekte und damit Erklärung der Produktzusammensetzung ist jedoch nicht möglich.

6.4 Einfluß des Arylrestes auf die Produktbildung bei der Reaktion von Vinylkationen mit Olefinen

Vergleicht man die Produkte aus den Reaktionen der anisyl-, tolyl-, phenyl- und mesitylsubstituierten Vinylkationen 31a, 45, 46 und 53 mit Cyclohexen (s. Tabelle 10, Kapitel 3.8), dann ergeben sich zwei Gruppen: Mit dem anisyl- und dem tolylsubstituierten System entstehen die Cyclobutene 70 und 87, während mit dem phenyl- und dem mesitylsubstituierten System die Diene 90 und 93 gebildet werden. Wie die Versuche mit dem anisyl- und dem tolylsubstituierten Vinylkation 31a und 45 bei erhöhter Temperatur gezeigt haben, kann eine thermische Umlagerung von intermediär gebildeten Cyclobutenen 91 und 94 in die Diene 90 und 93 ausgeschlossen werden (s. Kapitel 3.6). Die Bildung der Diene muß demnach auf die geringere stabilisierende Wirkung des Phenyl- und des Mesitylrestes auf kationische Zentren zurückzuführen sein.
Nach Untersuchungen von WIBERG und CHEN [23] zeigen die bei der Solvolyse der bicyclischen Dinitrobenzoate 158 gebildeten,

phenylsubstituierten Cyclobutylkationen 159b gegenüber den anisylsubstituierten Cyclobutylkationen 159a eine deutlich erhöhte Neigung zur Umlagerung. Die methylsubstituierten Kationen 159c lagern praktisch vollständig um (Schema 40, Tabelle 16).

Schema 40

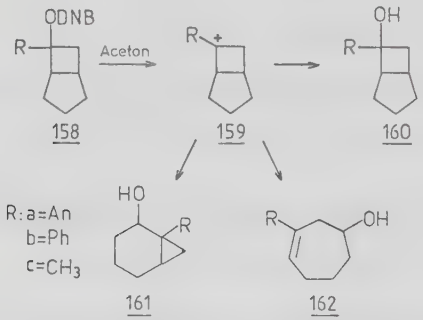


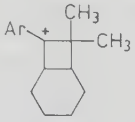
Tabelle 16

Produktverteilung bei der Solvolyse der Dinitrobenzoate 158 in 80% Aceton (%) [23]

Substituent	OH, R	OH, R	R, OH
Anisyl	100	-	-
Phenyl	51	49	-
Methyl	9	61	26

Überträgt man diese Daten auf die bei der Cycloaddition entstehenden Cyclobutylkationen 163, dann sollten auch bei dem phenyl- und dem mesitylsubstituierte System Cyclobutene erhalten werden. Die Stabilität der Cyclobutylkationen 163

und 159 dürfte in etwa vergleichbar sein, so daß auch die Umlagerungsrate in vergleichbarer Größenordnung liegen sollte.

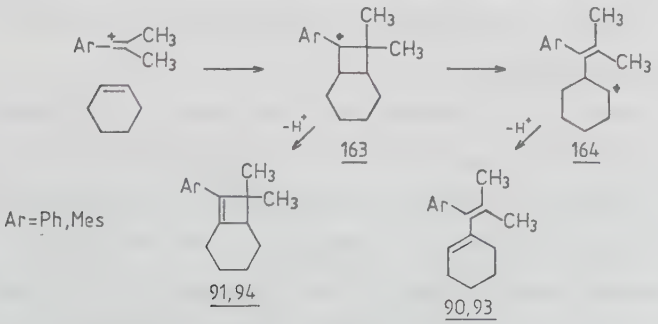


163

Ar: a=An, b=Tol
c=Ph, d=Mes

Die Eliminierung zu den Cyclobutenen 91 und 94 könnte somit in Konkurrenz zu der Umlagerung treten (Schema 41).
Allerdings sind die Raktionsbedingungen nicht direkt vergleichbar. Bei der Solvolyse im nucleophilen Milieu ist die Lebensdauer der Kationen 159 durch die hohe Konzentration an Nucleophilen wahrscheinlich relativ kurz, so daß sie vor einer vollständigen Umlagerung abgefangen werden können. Die Reaktionsmedien, in denen die Cycloaddition abläuft, enthalten hingegen keinerlei Nucleophile. Dadurch wird die Lebensdauer der Kationen 163 sicherlich erhöht. Die längere Lebensdauer sollte aber nicht nur die Umlagerung zu den Homoallylkationen 164 sondern auch die Eliminierung zu den Cyclobutenen begünstigen.

Schema 41



Das völlige Fehlen von Vierringprodukten bei den Reaktionen mit den Vinylkationen 46 und 53 kann somit nicht befriedigend über eine vollständige Umlagerung der Cyclobutylkationen erklärt werden.

Die Entscheidung über die Produkte muß daher zu einem früheren Zeitpunkt der Reaktion fallen.

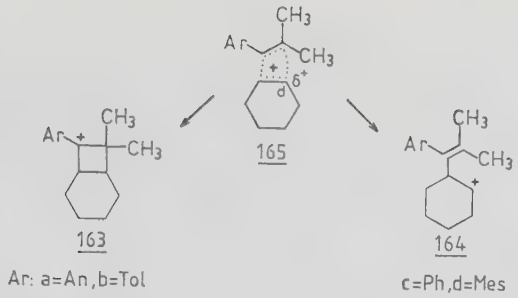
Wie bereits in Kapitel 6.2.2 erwähnt, kann für die [2+2]-Cycloaddition ein unsymmetrischer Übergangszustand mit einer positiven Partialladung am C-Atom C_d formuliert werden. Dieser Übergangszustand enthält zum einen die konzertierte Bildung der Cyclobutylkationen mit einer nicht synchronen Bindungsbildung und zum anderen die Bildung eines Homoallylkations als echte Zwischenstufe. In welche Richtung die Reaktion abläuft,wird von zwei Faktoren beeinflußt:

Die Bildung des Vierrings erfordert eine sehr hohe Energie durch die Ringspannung und die sterische Hinderung zwischen den Methylgruppen der Vinylkomponente und den Alkylgruppen des Olefins. Gleichzeitig ergibt sich aber durch den Arylrest die Möglichkeit zur Stabilisierung der positiven Ladung.

Im Homoallylkation ist diese dagegen relativ schlecht stabilisiert. Die Energie des Kations wird aber durch die fehlende Ringspannung herabgesetzt.

Bei dem anisyl- und tolylsubstituierten System ist die Mesomerieenergie offenbar groß genug, um die Spannungsenergie bei der Bildung der Cyclobutylkationen 163a und 163b zu überwinden (Schema 42, Weg a). Bei dem phenyl- und dem mesitylsubstituierten System überwiegt durch die Abnahme der Mesomeriestabilisierung der positiven Ladung die Spannungsenergie. Hier bilden sich direkt die Homoallylkationen 164c,d (Schema 42, b)

Schema 42



Die Abnahme des +M-Effektes des Arylrestes hat noch eine weitere Folge. Das Wasseratom in ß-Stellung wird dadurch in den Homoallylkationen 164c,d wesentlich acider, so daß hier im Vergleich zu dem anisylsubstituierten System (s. auch Kapitel 6.3, S. 17) wesentlich leichter Eliminierung zu den entsprechenden Dienen eintreten kann.

7 Zusammenfassung

Als Ausgangspunkt für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Cycloadditionen mit solvolytisch erzeugten Vinylkationen dienten die mit 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (30a), Silbertetrafluoroborat und den Olefinen Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten und 2-Buten zu einem früheren Zeitpunkt durchgeführten Reaktionen [14,16].

Im Vergleich zu den Reaktionen mit $AgBF_4$ konnte durch die Umsetzung des Vinylbromides 30a mit Silberhexafluoroantimonat und -hexafluorophosphat sowie den oben genannten Olefinen eine erhebliche Steigerung der Ausbeuten an Cycloadditionsprodukten erzielt werden (vgl. Tabelle 9, S. 46). Diese Silbersalze erwiesen sich als inert gegenüber den im Verlauf der Reaktion auftretenden Carbeniumionen, so daß keine organischen Fluoride als Nebenprodukte mehr entstehen.

Gleichzeitig war die Verwendung dieser inerten Silbersalze eine wichtige Voraussetzung für die Übertragung der Cycloadditionsreaktion auf die weniger stark stabilisierten Vinylkationen 45, 46 und 53. Mit Silbertetrafluoroborat bilden diese Kationen ausschließlich die entsprechenden Vinylfluoride (s. Tabelle 10, S. 55).

Erstmals konnte mit der Verwendung von Kupfer(I)triflat auch ein Kupfer(I)salz zur Erzeugung des Vinylkations 31a aus dem Vinylbromid 30a eingesetzt werden. Die Produktzusammensetzung bei der Umsetzung mit Olefinen unterscheidet sich dabei nur unwesentlich von den entsprechenden Reaktionen mit Silbersalzen (vgl. Kapitel 5). Die Verwendung von Thallium(I)salzen ergab dagegen unter Cycloadditionsbedingungen keinerlei Um-

setzung des Vinylbromides 30a.

Weiterhin gelang es durch die Synthese des äußerst reaktiven 1-Anisyl-2-methyl-1-propen-1-yltriflates (96) das Vinylkation 31a unter Cycloadditionsbedingungen ohne Silbersalze zu erzeugen. Diese Reaktion blieb allerdings auf das Vinylkation 31a beschränkt. Das 1-Mesityl-2-methyl-1-propen-1-yltriflat (97) erwies sich als zu reaktiv und konnte daher nach der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Synthesemethode nicht mehr hergestellt werden. Das 2-Methyl-1-tolyl-1-propen-1-yltriflat (98) und das 2-Methyl-1-phenyl-1-propen-1yltriflat (99) solvolysieren dagegen in unpolaren Medien nicht zu den Vinylkationen 45 und 46 (s. Kapitel 4.3 - 4.5)

Der Vergleich der Reaktionen des Vinylkations 31a mit Olefinen unter den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen führt zu interessanten mechanistischen Aspekten.

Die Bildung von Cyclopropanderivaten ausgehend von dem Vinyltriflat 96 zeigt, daß Vinylkationen neben den bereits bekannten [2+2]-Cycloadditionen auch [2+1]-Cycloadditionen eingehen können. Aus der Bildung des Cyclobutens 73 bei der Reaktion mit E-Cycloocten ergibt sich, daß es sich bei der [2+1]-Cycloaddition um eine kinetisch gesteuerte Reaktion handelt. Diese ist an eine starke sterische Hinderung und damit hohe Aktivierungsenergie für die thermodynamisch günstigere [2+2]-Cycloaddition gebunden (s. Kapitel 6.2.2).

Im Gegensatz zu der metallfreien Reaktion führt die Cycloaddition des Vinylkations 31a in Gegenwart von Silber(I)- und Kupfer(I)-Ionen über Cyclobutylkationen zu Cyclobutenen. Dabei ist es gleichgültig, ob von dem Vinylbromid 30a (Kapitel 3.4) oder dem Triflat 96 (Kapitel 4.4.6) ausgegangen wird.

Dieser andersartige Reaktionsablauf wird einem templat-Effekt des Metallions zugeschrieben.

Einen weiteren mechanistischen Aspekt liefert der Vergleich der Reaktionen der unterschiedlich stark stabilisierten Vinylkationen 31a, 45, 46 und 53 (s. Tabelle 10, S. 55).

Die Bildung von Cyclobutylkationen ist demnach an eine stark stabilisierende Wirkung des Arylrestes auf α-ständige positive Ladungen und damit hohe Mesomerieenergie gebunden. Diese Stabilisierung ist sowohl bei dem anisyl- als auch bei dem tolyl-substituierten System gegeben. Bei dem phenyl und dem mesityl-substituierten System überwiegt offenbar die Ringspannung und es bilden sich über die entsprechenden Homoallylkationen die Diene 90, und 93.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Zur Analyse wurden folgende Geräte verwendet:

Analytische Gaschromatographie

Kapillarsäulen: Duranglas, WCOT, I.D. = 0,3 mm, L = 15 - 20 m

Säulenvorbehandlung:

- Silylierung der inneren Glasoberfläche mit HMDS nach GROB[87]
- Belegung nach der statischen Methode mit 0,2% stationärer Phase, gelöst in Dichlormethan

Stationäre Phasen: Silicon SE 30, SE 52, UCC W 982

Trägergas: Stickstoff

Carlo Erba FTV 2150 mit Splitsystem nach GROB bzw. mit Splitsystem und Septumspülung, Detektor: FID

Auswertung durch elektronische Integration

Integratoren: Hewlett - Packard 3385 A und 3390 A

Präparative Gaschromatographie

Säule: 2 m Stahlsäule, I.D. 4 mm

Trägermaterial: Chromosorb P AW 80/100, belegt mit 10% SE 30

Trägergas: Helium (60 ml/min)

Hewlett - Packard 5720 A mit WLD

GC/MS - Kopplung

Gaschromatograph: Carlo Erba Fractovap 2900

Massenspektometer: Varian MAT 1125 mit Datenverarbeitungsgerät

Säulen: Fused - silica - Säulen, belegt mit SE 30 und SE 52

Trägergas: Wasserstoff

IR - Spektroskopie

Philips Pye Unicam SP 1000, Perkin Elmar 398 Infrared Spectrophotometer

Feststoffe wurden als KBr - Preßlinge, Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl - Platten vermessen

^{1}H - und ^{13}C - NMR - Spektroskopie

Varian EM 360, Bruker WP 80, HFX 90, WH 90, WM 400

Standard: TMS oder $CHCl_3$

Lösungsmittel: CCl_4 und $CDCl_3$

Die Angaben der NMR-Daten erfolgen in der Anordnung:

^{1}H-NMR (MHz, Lsgm.):	chemische Verschiebung (ppm)	Integral	Multiplizität des Signals (s,d,t,q,m)	Zuordnung
^{13}C-NMR (MHz, Lsgm.):	chemische Verschiebung (ppm)		Multiplizität des Signals (s,d,t,q)	Zuordnung

Für die Aufnahme der 400 MHz ^{1}H- und 100 MHz ^{13}C-NMR- Spektren danke ich Herrn R. Bretthauer und Herrn Dr. H.-U. Siehl.

8 Ausgangsverbindungen

8.1 Olefine

Die Olefine Cyclohexen, Cycloheptен, Z-Cycloocten, 2,3-Dimethyl-2-buten, Z- und E-2-Buten wurden von der Firma FLUKA bezogen. Zur Trocknung wurden die flüssigen Olefine über eine Säule mit basischem Aluminiumoxid geschickt. Bei den isomeren 2-Butenen erfolgte die Trocknung über einen Turm mit Molekularsieb 4 Å.

8.1.1 Cyclopenten [88]

Die Darstellung des Cyclopentens erfolgte durch saure Eliminierung aus Cyclopentanol. Das rohe Olefin wurde dabei zunächst destillativ und anschließend über eine Säule mit basischen Aluminiumoxid gereinigt.

8.1.2 E-Cycloocten

8.1.2.1 Z-1,2-Epoxycyclooctan [89]

55 g (0.5 mol) Z-Cycloocten werden in 500 ml Methylenchlorid gelöst und zu einer Suspension aus 215 g techn. m-Chlorperbenzoesaüre in 200 ml Methylenchlorid bei 0°C zugetropft. Anschließend rührt man 2 h bei Raumtemperatur. Danach filtriert man ab und gießt auf 200 ml einer verdünnten Natriumhydrogencarbonatlösung, welche mit 200 ml Petrolether 30 - 50 unterschichtet ist. Die wässrige Phase wird zweimal mit Petrolether 30 - 50 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Zur Reinigung destilliert man im Vakuum.

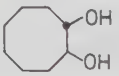
Sdp: 90°C/4.9 kPa (37 Torr) Ausbeute: 50 g (80%)

8.1.2.2 Cyclooctan-trans-1,2-diol [90]

Eine Lösung von 50 g (0.4 mol) Z-1,2-Epoxycyclooctan und 150 g Natriumacetat x 3 H_2O in 300 ml Eisessig wird 19 h unter Rückfluß gekocht. Der Eisessig und das Wasser werden unter vermindertem Druck entfernt und zu dem Rückstand 400 ml Wasser gegeben. Das entstandene trans-2-Acetoxycyclooctanol wird mit Ether extrahiert, das Lösungsmittel erneut abdestilliert und das viskose Öl in einer Lösung aus 50 g Kaliumhydroxid in 400 ml Ethanol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Isolierung extrahiert man mehrmals mit Ether, entfernt das Lösungsmittel und destilliert im Vakuum.

Sdp: 80°C/13 Pa (0.1 Torr) Ausbeute: 40 g (70%)

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1.5 - 2.0, 12 H, m, CH_2



2.1, 2 H, m, OH

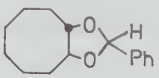
4.1, 2 H, m, CHOH

8.1.2.3 10-Phenyl-9,11-trans-dioxabicyclo[6.3.0]undecan [90]

Eine Mischung aus 40 g (0.28 mol) Cyclooctan-trans-1,2-diol 58.4 g frisch destilliertem Benzaldehyd und 0.5 ml konz. Schwefelsäure in 200 ml Toluol wird unter Stickstoff 12 h am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Anschließend neutralisiert man mit Kaliumcarbonat und destilliert das Toluol und den Benzaldehyd ab. Das Dioxolan wird im Vakuum destilliert.

Sdp: 150°C/67 Pa (0.5 Torr) Ausbeute: 32 g (85%)

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1.0 - 2.4, 12 H, m, CH_2



3.8, 2 H, m, $CH(OR)_2$

5.8, 1 H, s, $CH(OR)_2Ph$

7.2, 5 H, m, Aryl-H

8.1.2.4 E-Cycloocten [90]

Zu einer Lösung aus 32 g (0.18 mol) 10-Phenyl-9,11-trans-dioxabicyclo[6.3.0]undecan in 180 ml abs. Petrolether 30 - 50 gibt man unter Eiskühlung 234 ml einer 1.6 molaren n-Butyllithium-Lösung in Hexan. Nach 14 h Rühren unter Stickstoff bei Raumtemperatur gießt man auf 200 ml Wasser. Die wässrige Phase extrahiert man mehrmals mit kleinen Portionen Petrolether 30 - 50 und schüttelt die vereinigten organischen Phasen dreimal mit 150 ml einer 10%igen wässrigen Silbernitratlösung aus. Die wässrigen Extrakte werden anschließend mit 200 ml Ammoniaklösung (d = 0.880) versetzt. Das sich abscheidende Olefin wird durch Extraktion mit Petrolether 30 - 50 isoliert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man reines E-Cycloocten.

Sdp: 67°C/13 kPa (95 Torr) Ausbeute: 11 g (73%)

^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): 0.5 - 3.0, 12 H, m, CH_2

5.4, 2 H, m, Olefin-H

IR(cm^{-1})792, 825, 850, 935, 990, 1195, 1645

8.2 2,6-Di(tert.-butyl)-4-methylpyridin (104) [91]

8.2.1 2,6-Di(tert.-butyl)-4-methylpyryliumtriflat

In einem 1l-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler, der mit einem Kryostaten auf -80°C gehalten wird, werden 145 g (1.2 mol) Pivalinsäurechlorid und 22.2 g (0.3 mol) tert.-Butanol vorgelegt. Nach dem die Apparatur mit Stickstoff gespült wurde, erhitzt man die Mischung auf 85°C und tropft 90 g (0.6 mol) Trifluormethansulfonsäure innerhalb einer halben Stunde zu. Es wird noch 10 min bei 85°C gerührt, mit einem Eisbad gekühlt und die Reaktionsmischung in 600 ml kalten Ether gegeben. Das ausgefallene Salz saugt man ab und verarbeitet es ohne weitere Reinigung weiter.

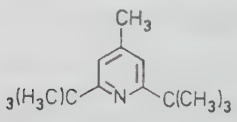
8.2.2 2,6-Di(tert.-butyl)-4-methylpyridin (104)

600 ml konz. Ammoniak werden auf -60°C gekühlt und das Pyryliumsalz zusammen mit 1.2 l Ethanol, welches ebenfalls auf -60°C gekühlt ist, zugegeben. Danach rührt man 1 h bei dieser Temperatur und läßt dann langsam auf Raumtemperatur kommen (ca. 2 h). Anschließend gießt man auf 3 l 2%ige Natronlauge und extrahiert die Base mit Petrolether 30 - 50. Die vereinigten Extrakte werden mit 150 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Zur Reinigung chromatographiert man das gelbgrüne Öl mit Petrolether 30 - 50 an einer Säule mit basischem Aluminiumoxid. Das Elutionsmittel wird entfernt und die Base als weiße Nadeln erhalten.

Fp: 31°C Ausbeute: 32 g (95%)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.3, 18 H, s, CH_3
2.3, 3 H, s, CH_3
6.8, 2 H, s, Aryl-H

^{13}C-NMR (20 MHz, $CDCl_3$): 21.5, q, CH_3
30.2, q, CH_3
37.4, s, C(quart.)
116.3, d, C_3,C_5
146.4, s, C_4
167.5, s, C_2,C_6



8.3 Vinylhalogenide

8.3.1 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (30a) [12]

8.3.1.1 1-Anisyl-2-methyl-1-propanol

24,3 g (1 mol) Magnesiumspäne werden mit 100 ml abs. Ether übergossen und unter Rühren 187 g (1 mol) Bromanisol in 250 ml abs.

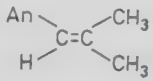
Ether zugetropft. Nach beendeter Zugabe des Bromanisols rührt man so lange, bis sich praktisch alles Magnesium gelöst hat. Anschließend werden 57.6 g (0.8 mol) frisch destillierter Isobutyraldehyd in 50 ml abs. Ether zugetropft und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit 100 ml Eis hydrolysiert, mit 100 ml 50%iger Ammoniumchloridlösung versetzt, die etherische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Die organische Phase wäscht man mit Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert den Ether ab. Der Rückstand wird ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet (Rohausbeute: 126 g ≙ 70%).

8.3.1.2 1-Anisyl-2-methyl-1-propen

120 g (0.66 mol) 1-Anisyl-2-methyl-1-propanol werden in 600 ml 20%iger Schwefelsäure 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Extraktion mit Chloroform wird die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Den Rückstand destilliert man anschließend im Vakuum.

Sdp: 73°C/133 Pa (1 Torr) Ausbeute: 96 g (90%)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4):



1.77, 3 H,	d, CH_3
1.81, 3 H,	d, CH_3
3.60, 3 H,	s, OCH_3
6.11, 1 H,	m, Olefin-H
6.60-7.10, 4 H,	AA'BB', Aryl-H

8.3.1.3 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen (30a)

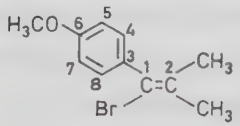
80 g (0.5 mol) 1-Anisyl-2-methyl-1-propen werden in 400 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 80 g (1 mol) Brom unter Eiskühlung zugetropft. Danach wird mit verdünnter Natronlauge

und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der ölige Rückstand wird in 750 ml abs. tert.-Butanol gelöst und 70 g (0.7 mol) Kalium-tert.-butanolat zugegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur gießt man auf Wasser, extrahiert mit Toluol, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird im Vakuum destilliert.

Sdp: 74°C/13 Pa (0.1 Torr) Ausbeute: 72 g (61%)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.76, 3 H, s, CH_3
2.06, 3 H, s, CH_3
3.80, 3 H, s, OCH_3
6.60-7.29, 4 H, AA'BB', Aryl-H

^{13}C-NMR (20 MHz, $CDCl_3$): 21.8, CH_3
25.1, CH_3
55.0, OCH_3
113.3, C_5, C_7
116.9, C_1
130.5, C_4, C_8
132.9, C_3
133.4, C_2
158.7, C_6



8.3.2 1-Brom-2-methyl-1-tolyl-1-propen (39)

Die Synthese erfolgt analog zur Synthese von 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen. Deshalb werden hier nur die Ansatzgrößen und die spektroskopischen Daten angegeben.

8.3.2.1 2-Methyl-1-tolyl-1-propanol

Ansatz: 1 molar, 170.9 g 4-Bromtoluol, 24.3 g Magnesium,

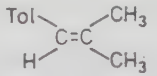
57.6 g Isobutyraldehyd; Rohausbeute: 122 g ≙ 74%

8.3.2.2 2-Methyl-1-tolyl-1-propen

Ansatz: 0.74 molar, 122 g 2-Methyl-1-tolyl-1-propanol, 600 ml 20%ige Schwefelsäure.

Sdp: 60°C/133 Pa (1 Torr) Ausbeute: 54 g (50%)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.83, 3 H, d, CH_3



1.90, 3 H, d, CH_3

2.35, 3 H, s, p-CH_3

6.16, 1 H, m, Olefin-H

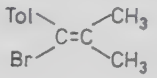
7.05, 4 H, s, Aryl-H

8.3.2.3 1-Brom-2-methyl-1-tolyl-1-propen (39)

Ansatz: 0.23 molar, 34.7 g 2-Methyl-1-tolyl-1-propen, 36.8 g Brom, 55 g Kalium-tert.-butanolat

Sdp: 61°C/13 Pa (0.1 Torr) Ausbeute: 36 g (70%)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.77, 3 H, s, CH_3



2.08, 3 H, s, CH_3

2.39, 3 H, s, p-CH_3

7.28, 4 H, s, Aryl-H

8.3.3 1-Brom-2-methyl-1-phenyl-1-propen (40)

8.3.3.1 Phenylessigsäureethylester [88]

136 g (1 mol) Phenylessigsäure werden mit 80.5 g (1.75 mol) Ethanol und 5 g konz. Schwefelsäure in 100 ml Toluol gelöst und am Wassersabscheider unter Rückfluß gekocht. Nach beendeter Reaktion wäscht man die Katalysatorsäure mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung aus, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Ester wird durch Vakuumdestil-

lation gereinigt.

Sdp: 110°C/1.33 kPa (10 Torr) Ausbeute: 141 g (86%)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.17, 3 H, t, CH_3, ^3J = 7 Hz

$Ph\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ 3.43, 2 H, s, CH_2

4.00, 2 H, q, CH_2, ^3J = 7 Hz

7.16, 5 H, s, Aryl-H

8.3.3.2 2-Methyl-1-phenyl-propanol-2 [88]

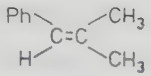
Zu dem GRIGNARD-Reagenz aus 48 g (2 mol) Magnesium und 248 g (2 mol) Methyliodid in 700 ml abs. Ether tropft man 131 g (0.8 mol) Phenylessigsäureethylester in 200 ml Ether zu. Anschließend wird noch 2 h gerührt. Nach Hydrolyse mit Ammoniumchloridlösung trennt man die etherische Phase ab, schüttelt noch zweimal mit Ether aus und wäscht die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Ether abdestilliert und der rohe Alkohol gleich weiter verarbeitet. (Rohausbeute: 100 g ≙ 83%)

8.3.3.3 2-Methyl-1-phenyl-1-propen [88]

100 g (0.66 mol) 2-Methyl-1-phenylpropanol-2 werden in 500 ml Toluol gelöst, mit zwei Spatelspitzen Toluolsulfonsäure versetzt und über Nacht am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wäscht man die Katalysatorsäure mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser aus. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destillativ gereinigt.

Sdp: 76°C/1.33 kPa (10 Torr) Ausbeute: 62 g (70%)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.80, 3 H, d, CH_3



1.90, 3 H, d, CH_3

6.15, 1 H, m, Olefin-H

7.05, 5 H, s, Aryl-H

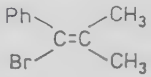
8.3.3.4 1-Brom-2-methyl-1-phenyl-1-propen (40)

Vorschrift analog zu 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen.

Ansatz: 60 g (0.45 mol) 2-Methyl-1-phenyl-1-propen, 88 g (0.55 mol) Brom, 67,8 g (0.6 mol) Kalium-tert.-butanolat

Sdp: 55°C/76.5 Pa (0.5 Torr) Ausbeute: 57 g (60%)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.70, 3 H, s, CH_3



2.05, 3 H, s, CH_3

7.20, 5 H, s, Aryl-H

8.3.4 1-Brom-1-mesityl-2-methyl-1-propen (41)

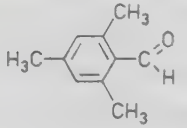
8.3.4.1 Mesitylaldehyd [25]

In einem 1l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler, Thermometer und Feststoffdosiertrichter werden 102 g (0.85 mol) Mesitylen, 147 g (1.25 mol) Zinkcyanid und 400 ml abs. Tetrachlorethan vorgelegt. Anschließend wird ein kräftiger Strom von getrocknetem Chlorwasserstoff unter Rühren durch die Lösung geleitet bis sich das Zinkcyanid weitgehend zersetzt hat (ca. 3 h). Dann gibt man unter Eiskühlung 293 g (2.2 mol) wasserfreies Aluminiumoxid aus dem Feststoffdosiertrichter unter starkem Rühren zu. Nach dem Entfernen des Eisbades steigt die Reaktionstemperatur langsam auf 70°C an. Auf dieser Temperatur wird die Reaktionsmischung noch 2 h gehalten. Anschließend hydrolysiert man mit einer Mischung aus 2 l Eis und 100 ml konz. Salzsäure. Die Mischung bleibt über Nacht

stehen und wird dann 3 h unter Rückfluß gekocht. Zur Aufarbeitung trennt man die organische Phase ab, extrahiert die wässrige Phase noch einmal mit Tetrachlorethan und wäscht die vereinigten organischen Phasen mit einer 10%igen Natriumcarbonatlösung. Zur Isolierung des Produktes wird zunächst mit Wasserdampf destilliert. Die ersten 800 ml Destillat werden verworfen und so lange destilliert, bis nur noch reines Wasser übergeht. Das Destillat extrahiert man mit Toluol, destilliert das Lösungsmittel ab und destilliert den Aldehyd im Vakuum. Der reine Aldehyd sollte unter Stickstoff aufbewahrt werden.

Sdp: 118°C/2.22 kPa (16 Torr) Ausbeute: 100 g (79%)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 2.25, 3 H, s, p-CH_3



2.55, 6 H, s, o,o'-CH_3

6.80, 2 H, s, Aryl-H

10.90, 1 H, s, CHO

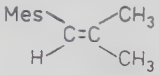
8.3.4.2 1-Mesityl-2-methyl-1-propen

131 g (0.5 mol) Triphenylphosphin werden mit 73 g (0.7 mol) Isopropylbromid und 100 ml Toluol 24 h im Autoklaven auf 150°C erhitzt. Das rohe Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet (Fp: 239°C, Ausbeute 164 g ≙ 90%). 154 g (0.4 mol) Des frisch hergestellten Isopropyltriphenylphosphoniumbromid werden in 750 ml Ether gelöst und unter Eiskühlung 250 ml (0.4 mol) einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan zugetropft. Dann gibt man 47.2 g (0,36 mol) Mesitylaldehyd gelöst in 250 ml Ether zu. Dabei entfärbt sich das WITTIG-Reagenz und es entsteht ein weißer Niederschlag. Zum Aufarbeiten wird von diesem Niederschlag abgesaugt, der Rückstand mit Ether ausgewaschen und das Lösungsmittel abdestil-

liert. Das zurückbleibende Öl destilliert man im Vakuum.

Sdp: 93°C/1.33 kPa (10 Torr) Ausbeute 45 g (64%)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.55, 3 H, d, CH_3, ^4J = 2 Hz



1.99, 3 H, d, CH_3, ^4J = 3 Hz

2.10, 6 H, s, o,o'-CH_3

2.25, 3 H, s, p-CH_3

6.00, 1 H, m, Olefin-H

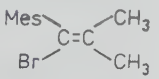
6.62, 2 H, s, Aryl-H

8.3.4.3 1-Brom-1-mesityl-2-methyl-1-propen (41)

17.4 g (0.1 mol) 1-Mesityl-2-methyl-1-propen werden in 100 ml Petrolether 30 - 50 gelöst und auf -30°C gekühlt. Unter Lichtausschluß gibt man langsam 16.8 g (0.104 mol) Brom zu. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Dibromid wird in 175 ml abs. tert.-Butanol gelöst, 16.8 g (0.15 mol) Kalium-tert.-butanolat zugegeben und die Mischung 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend hydrolysiert man mit Eiswasser, schüttelt dreimal mit Toluol aus, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird im Vakuum mit einer Spaltrohrkolonne destilliert.

Sdp: 98°C/13.3 Pa (0.1 Torr) Ausbeute 12.6 g (50%)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.50, 3 H, s, CH_3



2.05, 3 H, s, CH_3

2.17, 6 H, s, o,o'-CH_3

2.25, 3 H, s, p-CH_3

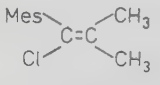
6.80, 2 H, s, Aryl-H

8.3.5 1-Chlor-1-mesityl-2-methyl-1-propen (61) [27]

17 g (0.089 mol) Isopropyl-mesitylketon werden zusammen mit mit 21.7 g (0.1 mol) Phosphorpentachlorid langsam auf 100°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird über Nacht gerührt. Anschließend destilliert man das entstandene Phosphoroxychlorid ab und destilliert den Rückstand im Vakuum.

Sdp: 73°C/80 Pa (0.6 Torr) Ausbeute: 16 g (85%)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.46, 3 H, s, CH_3



1.99, 3 H, s, CH_3

2.16, 6 H, s, o,o'-CH_3

2.23, 3 H, s, p-CH_3

6.73, 2 H, s, Aryl-H

8.4 Isopropyl-arylketone

8.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Isopropyl-arylketone (108) [88]

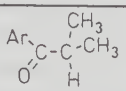
Zu einer Suspension aus 160 g (1.2 mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid in 400 ml 1,2-Dichlorethan tropft man unter Rühren und Eiskühlung 112 g (1.05 mol) Isobuttersäurechlorid zu. Danach gibt man 1 mol des entsprechenden Aromaten unter Kühlung mit Wasser so zu, daß die Temperatur bei etwa 20°C bleibt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird vorsichtig mit 500 ml Eis hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit 1,2-Dichlorethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und 2%iger Natronlauge gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Die Ketone reinigt man durch Destillation im Vakuum.

Ausbeute: 65 - 70%

8.4.2 Eigenschaften der Isopropyl-arylketone (108)

Tabelle 17

Eigenschaften der Isopropyl-arylketone (108)

Aryl-Rest	Sdp °C (Pa)	^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4) 
Anisyl	90 (24)	1.10, 6 H, d, CH_3, ^3J = 6.2 Hz; 3.45, 1 H, m, CH, ^3J = 6.2 Hz; 3.80, 3 H, s, OCH_3; 6.71-7.90, 4 H, AA'BB', Aryl-H
Tolyl	52 (40)	1.15, 6 H, d, CH_3, ^3J = 6.3 Hz; 2.42, 3 H, s, p-CH_3; 3.45, 1 H, m, CH, ^3J = 6.3 Hz; 7.09-7.83, 4 H, AA'BB', Aryl-H
Phenyl	54 (80)	1.15, 6 H, d, CH_3, ^3J = 6.3 Hz; 3.49, 1 H, m, CH, ^3J = 6.3 Hz; 7.25-8.00 5 H, Aryl-H
Mesityl	76 (80)	1.15, 6 H, d, CH_3, ^3J = 6.5 Hz; 2.20, 6 H, s, o,o'-CH_3; 2.33, 3 H, s, p-CH_3; 2.9, 1 H, m, CH, ^3J = 6.5 Hz; 6.76, 2 H, Aryl-H

8.5 Trifluormethansulfonsäureanhydrid [92]

Zu 181 g (1.2 mol) Trifluormethansulfonsäure gibt man 136.5 g (0.95 mol) Phosphorpentoxid und läßt 3 h bei Raumtemperatur stehen. Anschließend destilliert man das Anhydrid ab und versetzt dieses nochmals mit Phosphorpentoxid. Nach Stehen über Nacht wird in einem trockenem Stickstoffstrom destilliert und das Destillat unter Stickstoff aufbewahrt.

Sdp: 82°C/1.01x10^5 Pa (760 Torr) Ausbeute: 142 g (83%)

Dichte: d = 1.677 g/ml [93]

8.6 1-Aryl-2-methyl-1-propen-1-yltriflate

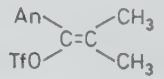
8.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 1-Aryl-2-methyl-1-propen-1-yltriflate 96, 98, 99

3.2 g (16 mmol) einer 20%igen Suspension von Kaliumhydrid in Paraffinöl[94] werden unter Stickstoff dreimal mit 20 ml abs. Petrolether 30 - 50 gespült. Anschließend gibt man 60 ml abs. Petrolether 30 - 50 zu und tropft 13 mmol des entsprechenden Isopropyl-arylketons über eine Spritze durch ein Septum zu. Die Mischung wird über Nacht gerührt, wobei über eine dünne Kanüle ein leichter Stickstoffstrom durchgeleitet wird. Danach kühlt man auf -30°C und gibt mit Hilfe einer Spritze 1.5 ml (9.75 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid unter starkem Rühren schnell zu. Nach 5 min wird die inzwischen dunkel-braun gewordene Reaktionsmischung in eine Stickstoff-Fritte gegossen und die Lösung möglichst schnell von dem festen Rückstand aus Kaliumtriflat und überschüssigem Kaliumenolat des Ketons sowie Kaliumhydrid abgesaugt. Der Petrolether wird im Vakuum abgesaugt und durch 1,2-Dichlorethan ersetzt. Die reinen Triflate zersetzen sich sehr rasch, so daß eine direkte weitere Umsetzung dringend empfohlen wird. Ein Reinigungsschritt ist hierzu nicht notwendig (Ausbeute: ca. 60%).

8.6.2 Spektroskopische Daten der 1-Aryl-2-methyl-1-propen-1-yltriflate 96, 98, 99

8.6.2.1 1-Anisyl-2-methyl-1-propen-1-yltriflat (96)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4):



1.80, 3 H, s, CH_3

2.00, 3 H, s, CH_3

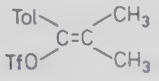
3.80, 3 H, s, OCH_3

6.70-7.29, 4 H, AA'BB', Aryl-H

Das Spektrum ist auf Seite 64 abgebildet.

8.6.2.2 2-Methyl-1-tolyl-1-propen-1-yltriflat (98)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.80, 3 H, s, CH_3



1.98, 3 H, s, CH_3

2.39, 3 H, s, p-CH_3

7.15, 4 H, s, Aryl-H

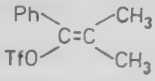
Das Spektrum ist auf Seite 65 abgebildet.

IR (cm^{-1}): 1420, 1150 (-OSO_2); 1220, 1260 (-CF_3)

Das Spektrum ist auf Seite 65 abgebildet.

8.6.2.3 2-Methyl-1-phenyl-1-propen-1-yltriflat (99)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.78, 3 H, s, CH_3



2.00, 3 H, s, CH_3

7.32, 5 H, s, Aryl-H

9 Vergleichssubstanzen

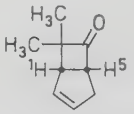
9.1 1-Anisyl-1-(1-cyclopentenyl)-2-methyl-1-propen (64)

9.1.1 7,7-Dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (66) [35]

21.5 g (0.2 mol) Isobuttersäurechlorid und 39.6 g (0.6 mol) frisch monomerisiertes Cyclopentadien werden in 200 ml alkoholfreiem Chloroform gelöst und die Mischung mit Eis gekühlt. Unter Rühren gibt man eine Lösung von 21.2 g (0.21 mol) Triethylamin in 40 ml Chloroform im Verlauf von 1 h zu. Die Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend filtriert man von dem Ammoniumsalz ab, destilliert das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in Ether auf, filtriert erneut und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab.

SdP: 51°C/1.33 kPa (10 Torr) Ausbeute: 23 g (83%)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.00, 3 H, s, CH_3(endo)



1.30, 3 H, s, CH_3(exo)

2.50, 2 H, m, CH_2

3.15, 1 H, m, CH (1)

3.86, 1 H, m, CH (5)

5.78, 2 H, m, Olefin-H

IR (cm^{-1}): 3060 (Olefin-CH); 2900 (CH); 1780 (C=O), 1620 (C=C)

9.1.2 7,7-Dimethylbicyclo[3.2.0]heptan-6-on (67)

20 g (0.147 mol) 7,7-Dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on werden in 200 ml abs. Essigester gelöst und mit 1 g (≙5%) Palladium auf Aktivkohle versetzt. Die Hydrierung erfolgt bei einem Wasserstoffdruck von 2 bar innerhalb von 5 h. Zur Aufarbeitung filtriert man von dem Katalysator ab, entfernt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand im Vakuum.

Sdp: 53°C/1.33 kPa (10 Torr) Ausbeute: 18 g (88%)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 0.90, 3 H, s, CH_3(endo)

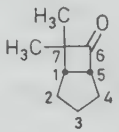
1.18, 3 H, s, CH_3(exo)

1.10-2.20, 6 H, m, CH_2

2.45, 1 H, m, CH (1)

3.61, 1 H, m, CH (5)

^{13}C-NMR (20 MHz, $CDCl_3$): 15.10, CH_3(endo)



25.05, CH_3(exo)

26.36, CH_2(3)

27.44, CH_2(4)

28.23, CH_2(2)

42.16, C(1)

58.98, C(7)

60.80, C(5)

208.24, C=O

IR (cm^{-1}): 2900 (CH); 1770 (C=O); 1460 (CH_3)

9.1.3 6-Anisyl-7,7-dimethylbicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (68)

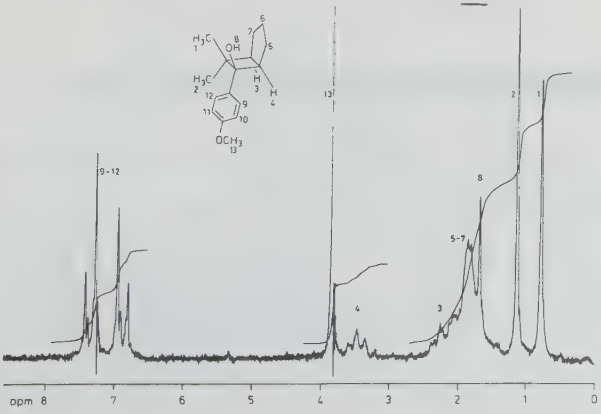
Aus 5.64 g (30 mmol) Bromanisol und 0.8 g (33 mmol) Magnesium wird in 50 ml abs. Ether die GRIGNARD-Verbindung hergestellt. Anschließend gibt man 4.14 g (30 mmol) 7,7-Dimethylbicyclo[3.2.0]-heptan-6-on in 20 ml abs. Ether langsam zu. Die Mischung wird noch 2 h auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Dann wird mit 15 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Ether extrahiert. Die organische Phase wäscht man mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destilliert man das Öl im Vakuum.

Sdp: 110°C/2.66 Pa (0.02 Torr) Ausbeute: 5.1 g (68%)

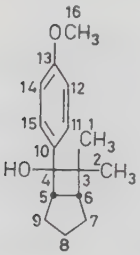
^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$):

0.75,	3 H,	s, CH_3(endo)
1.00,	3 H,	s, CH_3(exo)
1.60,	1 H,	s, OH
1.50-2.40,	7 H,	m, CH_2, CH(3)
3.33,	1 H,	m, CH(4)
3.75,	3 H,	s, OCH_3
6.70-7.40,	4 H,	AA'BB', Aryl-H

Abbildung 23: ^{1}H-NMR Spektrum des Alkohols 68

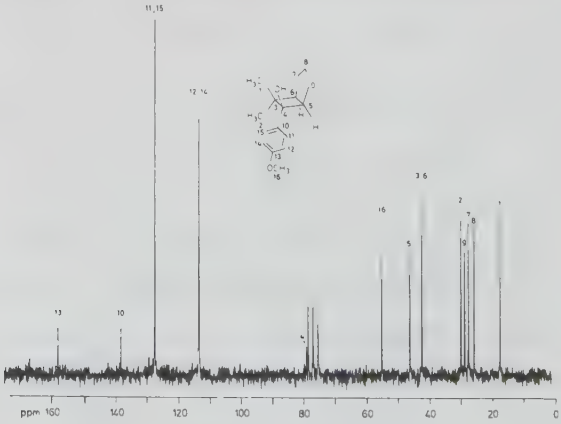


^{13}C-NMR (20 MHz, $CDCl_3$):



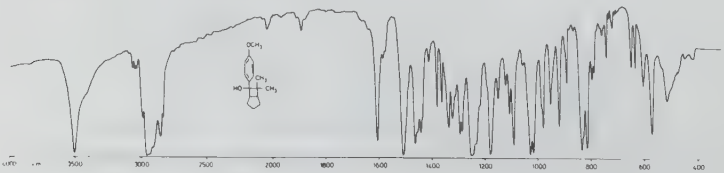
17.60, q, CH_3(endo)
26.02, t, CH_2(8)
27.73, t, CH_2(7)
28.92, t, CH_2(9)
30.06, q, CH_3(exo)
42.52, d, CH (6)
42.52, s, C (3)
46.22, d, CH (5)
55.20, q, OCH_3
79,10, s, C (4)
113.24, d, CH (12,14)
127.46, d, CH (11,15)
138.16, s, C (10)
158.47, s, C (13)

Abbildung 24: ^{13}C-NMR Spektrum des Alkohols 68



IR (cm^{-1}): 3500 (OH); 3080 (Aryl-H); 1610 (ArylC-C);1180 (C-O)

Abbildung 25: IR-Spektrum des Alkohols 68



9.1.4 1-Anisyl-1-(1-cyclopentenyl)-2-methyl-1-propen (64)

2.5 g (10 mmol) 6-Anisyl-7,7-dimethylbicyclo[3.2.0]heptan-6-ol werden in 50 ml Toluol gelöst und mit 85 mg (0.5 mmol) Toluolsulfonsäure versetzt. Die Mischung wird 3 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wäscht man die Katalysatorsäure mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung aus, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Das Dien wird zur Reinigung mit Petrolether 30 - 50 an Kieselgel chromatographiert.

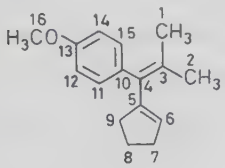
Ausbeute: 1.7 g (70%)

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$):

1.65, 3 H,	s,	CH_3
1.93, 3 H,	s,	CH_3
1.60-2.65, 6 H,	m,	CH_2
3.80, 3 H,	s,	OCH_3
5.46, 1 H,	m,	Olefin-H
6.70-7.13, 4 H,	AA'BB',	Aryl-H

Das Spektrum ist auf Seite 30 abgebildet.

^{13}C-NMR (20 MHz, $CDCl_3$):



20.21, q,	CH_3	(1,2)
23.68, t,	CH_2	(8)
32.83, t,	CH_2	(7)
35.79, t,	CH_2	(9)
55.12, q,	OCH_3	
113.15, d,	CH	(12,14)
128.15, d,	CH	(6)
129.35, s,	C	(10)
130.20, d,	CH	(11,15)
133.67, s,	C	(5)
134.69, s,	C	(3)
144.75, s,	C	(4)
157.77, s,	C	(13)

Das Spektrum ist auf Seite 31 abgebildet.

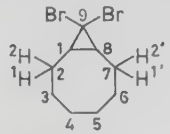
9.2 9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan (79)

Diese Verbindung wurde freundlicher Weise von Herrn Dr. A. Wächtler für die spektroskopische Untersuchung zur Verfügung gestellt.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 1.11, 2 H, m, CH (1,1')
1.30-1.66, 8 H, m, CH_2
2.01, 2 H, m, CH (2,2')

Das Spektrum ist auf Seite 39 abgebildet.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 25.33, t*, d**, d***, C (2,7)
26.25, t , t , t , C (3,6)
27.84, t , t , t , C (4,5)
33.13, d , d , d , C (1,8)
36.83, s , s , s , C (9)



* off-resonance

** selektive Entkopplung bei ^{1}H = 2.01 ppm

*** selektive Entkopplung bei ^{1}H = 1.11 ppm

Das Spektrum ist auf Seite 40 abgebildet.

10 Cycloadditionen mit Vinylkationen ausgehend von Vinylhalogeniden und Silbersalzen

10.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

a) Trocknung der Silbersalze

4.4 mmol des entsprechenden Silbersalzes ($AgBF_4$, $AgPF_6$ oder $AgSbF_6$) werden in 5 ml wasserfreiem Benzol gelöst und das Lösungsmittel zunächst bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen. Sobald das Silbersalz ausfällt, erhitzt man langsam auf ca. 80°C und läßt ca. 6 h auf dieser Temperatur. Danach wird über die Kühlfallen der Pumpe langsam belüftet und der Kolben mit einem Septum und einem Tropftrichter versehen.

b) Umsetzung mit den Olefinen

Zu dem trockenen Silbersalz gibt man 5 - 10 ml wasserfreies 1,2-Dichlorethan und tropft dann eine Lösung des entsprechenden Vinylhalogenides (4 mmol) und 4 mmol Pyridin in 10 ml des jeweiligen Olefins* langsam zu. Die Reaktionstemperatur beträgt bei dem Vinylbromid 30a 20°C (24 h), bei dem Vinylbromid 39 und dem Vinylchlorid 61 50°C (20 h) und bei dem Vinylbromid 40 70°C (4 h). Zur Aufarbeitung wird mit 10 ml verd. Ammoniak versetzt, mit Ether extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

---

* Bei den Reaktionen mit den 2-Butenen werden diese auf das Silbersalz kondensiert und das Vinylbromid zusammen mit dem Pyridin in 1,2-Dichlorethan gelöst und zu der Suspension des Silbersalzes in dem Olefin zugetropft. Mit Hilfe eines auf -30°C gekühlten Rückflußkühlers wird das Entweichen des Olefins verhindert.

c) Isolierung der Reaktionsprodukte

Auf eine mit Kieselgel 60, 230 - 400 mesh, gefüllte Säule (Ø: 12.4 mm, Länge: 60 cm) gibt man über eine Dosierschleife 1 ml des rohen Reaktionsgemisches auf und eluiert mit Cyclohexan oder Petrolether 30 - 50 bei 4 - 6 bar. Die Trennung wird mit einem UV-Detektor (254 nm) verfolgt. Die Prüfung der einzelnen Fraktionen erfolgt mittels GC.

Leichtflüchtige Verbindungen wie die Vinylfluoride 32a, 86 und 92 können auch gaschromatographisch isoliert werden.

10.2 Valenzisomerisierung der Cyclobutene

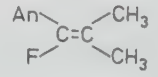
Zur Isomerisierung der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Cyclobutene in die entsprechenden Diene wird eine kleine Probe des Cyclobutens in eine Glasampulle gegeben und in Chloroform gelöst. Nach dem Abschmelzen der Ampulle wird 3 - 4 h auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man über eine mit Kieselgel gefüllte Pasteur-Pipette und weist das Dien NMR-spektroskopisch nach.

10.3 Spektroskopische Daten der isolierten Verbindungen

10.3.1 Reaktion des Vinylbromides 30a mit Cyclopenten

1-Anisyl-1-fluor-2-methyl-1-propen (32a)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4):



1.76, 3 H, d, CH_3, $^4J_{HF}$ = 3 Hz

1.83, 3 H, d, CH_3, $^4J_{HF}$ = 3 Hz

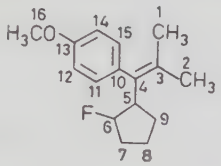
3.80, 3 H, s, OCH_3

6.75-7.39, 4 H, AA'BB', Aryl-H

MS: m/e = 180 (100%, M^+), 165 (74), 139 (18)

1-Anisyl-1-(2-fluorcyclopentyl)-2-methyl-1-propen (62)

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 0.90-2.10, 7 H, m, CH_2, CH
1.43, 3 H, s, CH_3
1.85, 3 H, s, CH_3
3.79, 1 H, m, CHF, $^2J_{HF}$ = 56.4 Hz
6.78, 4 H, s, Aryl-H

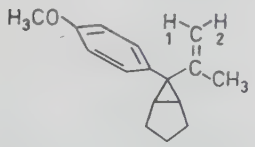


^{13}C-NMR (22.6 MHz, $CDCl_3$): 19.40, CH_3
22.59, CH_3
28.84, CH (8)
29.10, CH (9)
31.92, CH (7), $^2J_{CF}$ = 22.2 Hz
48.92, C (5), $^2J_{CF}$ = 20.6 Hz
55.10, OCH_3
98.71, CHF (6), $^1J_{CF}$ = 179.43 Hz
113.39, CH (12,14)
130.42, C (10)
130.81, CH (11,15)
133.41, C (3)
134.07, C (4)
157.92, C (13)

MS: m/e = 248 (6%, M^+), 228 (81), 213 (100), 199 (47), 187 (34)
185 (40), 171 (34), 161 (26), 121 (56)

6-Anisyl-6-isopropenylbicyclo[3.1.0]hexan (65)

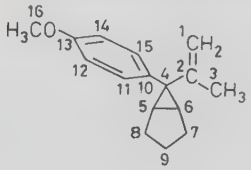
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): 1.58-1.89, 8 H, m, CH_2, CH



1.66, 3 H, dd, CH_3
3.78, 3 H, s, OCH_3
4.64, 1 H, dq, CH (1)
4.73, 1 H, dq, CH (2)
6.78-7.21, 4 H, AA'BB', Aryl-H

Das Spektrum ist auf Seite 68 abgebildet.

^{13}C-NMR (20 MHz, $CDCl_3$): 20.96, q, CH_3



23.23, t, CH_2 (8)

26.81, t, CH_2 (7,9)

30.96, d, CH (5,6)

38.46, s, C (4)

55.12, q, OCH_3

109.68, t, CH_2 (1)

113.60, d, CH (12,14)

130.60, d, CH (11,15)

131.39, s, C (10)

150.55, s, C (2)

157.99, s, C (13)

Das Spektrum ist auf Seite 69 abgebildet.

MS: m/e = 228 (100%, M^+), 213 (80), 199 (34), 187 (32), 146 (31)

1-Anisyl-1-(1-cyclopentenyl)-2-methyl-1-propen (64)

NMR-Daten siehe Abschnitt 9.1.4

MS: m/e = 228 (100%, M^+), 213 (82), 199 (28), 185 (44)

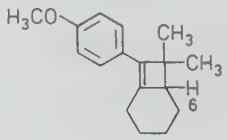
Bei diesen Reaktionen wurde stest noch ein weiteres Isomeres nachgewiesen:

MS: m/e = 228 (100%, M^+), 213 (82), 199 (8), 185 (16), 161 (80)

10.3.2 Reaktion des Vinylbromides 30a mit Cyclohexen

8-Anisyl-7,7-dimethylbicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en (70)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.00-2.50, 8 H, m, CH_2



1.27, 3 H, s, CH_3

1.30, 3 H, s, CH_3

2.75, 1 H, m, CH (6)

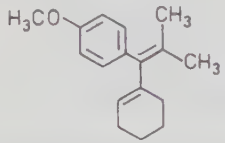
3.72, 3 H, s, OCH_3

6.69-7.20, 4 H, AA'BB', Aryl-H

MS: m/e = 242 (100%, M^+), 227, (68), 211 (14), 199 (72),
185 (32), 171 (21), 161 (29), 121 (33)

1-Anisyl-1-(1-cyclohexenyl)-2-methyl-1-propen

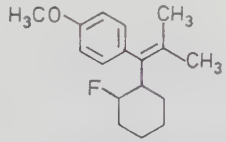
^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 0.70-2.40, 8 H, m, CH_2



1.59, 3 H, s, CH_3
1.70, 3 H, s, CH_3
3.69, 3 H, s, OCH_3
5.60, 1 H, m, Olefin-H
6.64-7.09, 4 H, AA'BB', Aryl-H

1-Anisyl-1-(2-fluorcyclohexyl)-2-methyl-1-propen (69)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 0.70-2.30, 9 H, m, CH_2, CH



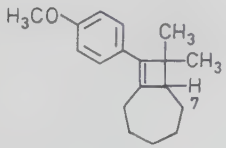
1.40, 3 H, s, CH_3
1.82, 3 H, s, CH_3
3.82, 3 H, s, OCH_3
4.05, 1 H, m, CHF, $^2J_{HF}$ = 48 Hz
6.95, 4 H, s, Aryl-H

MS: m/e = 262 (100%, M^+), 247 (10), 242 (36), 227 (33), 219 (29),
201 (28), 199 (40), 185 (17), 161 (62)

10.3.3 Reaktion des Vinylbromides 30a mit Cyclohepten

9-Anisyl-8,8-dimethylbicyclo[5.2.0]non-1(9)-en (71)

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 0.90-2.30, 10 H, m, CH_2

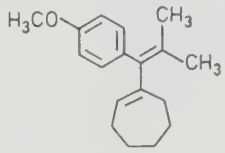


1.20, 3 H, s, CH_3
1.30, 3 H, s, CH_3
2.50, 1 H, m, CH (7)
3.71, 3 H, s, OCH_3
6.64-7.20, 4 H, AA'BB', Aryl-H

MS: m/e = 256 (96%, M^+), 241 (30), 226 (9), 213 (100), 200 (44),
185 (47), 171 (38), 160 (29), 121 (45)

1-Anisyl-1-(1-cycloheptenyl)-2-methyl-1-propen

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 0.70-2.65, 10 H, m, CH_2



1.63, 3 H, s, CH_3

1.83, 3 H, s, CH_3

3.70, 3 H, s, OCH_3

5.63, 1 H, m, Olefin-H

6.60-7.06, 4 H, AA'BB', Aryl-H

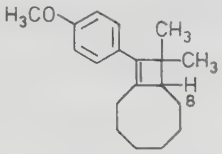
Bei diesen Reaktionen wurde stets noch ein weiteres Isomeres nachgewiesen:

MS: m/e = 256 (50%, M^+), 241 (10), 213 (100), 198 (11), 159 (16), 141 (11), 138 (10)

10.3.4 Reaktion des Vinylbromides 30a mit den isomeren Cyclooctenen

10-Anisyl-9,9-dimethylbicyclo[6.2.0]dec-1(10)-en (73)

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 0.80-2.00, 12 H, m, CH_2



1.10, 3 H, s, CH_3

1.23, 3 H, s, CH_3

2.35, 1 H, m, CH (8)

3.75, 3 H, s, OCH_3

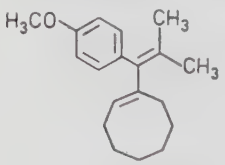
6.70-7.31, 4 H, AA'BB', Aryl-H

Das Spektrum ist auf Seite 34 abgebildet.

MS: m/e = 270 (100%, M^+), 255 (14), 227 (32), 200 (42), 121 (53)

1-Anisyl-1-(cyclooctenyl)-2-methyl-1-propen (74)

^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): 1.10-2.20, 12 H, m, CH_2



1.65, 3 H, s, CH_3

1.84, 3 H, s, CH_3

3.73, 3 H, s, OCH_3

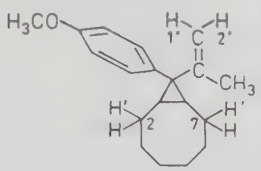
5.55, 1 H, m, Olefin-H

6.73-7.10, 4 H, AA'BB', Aryl-H

Das Spektrum ist auf Seite 35 abgebildet.

9-Anisyl-9-isopropenylbicyclo[6.1.0]nonan (78)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 0.75, 2 H, m, CH (2,7)



1.10-1.67, 10 H, m, CH_2, CH

1.67, 3 H, dd, CH_3,

$^4J_{cis}$ = 0.7 Hz, $^4J_{trans}$ = 1.4 Hz

1.99, 2 H, m, CH'(2,7)

3.77, 3 H, s, OCH_3

4.61, 1 H, dq, CH (1')

^2J = 2.1 Hz, $^4J_{cis}$ = 1.4 Hz

4.75, 1 H, dq, CH (2')

^2J = 2.1 Hz, $^4J_{trans}$ = 0.7 Hz

6.80-7.17, 4 H, AA'BB', Aryl-H

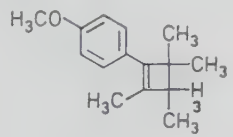
Das Spektrum ist auf Seite 36 abgebildet.

MS: m/e = 270 (100%, M^+), 255 (22), 227 (50), 199 (44), 121 (66)

10.3.5 Reaktion des Vinylbromides 30a mit den isomeren 2-Butenen

1-Anisyl-2,3,4,4-tetramethyl-1-cyclobuten (81)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.01, 3 H, d, CH_3, ^3J = 7 Hz



1.15, 3 H, s, CH_3

1.26, 3 H, s, CH_3

1.85, 3 H, d, CH_3, ^4J = 1.6 Hz

2.25, 1 H, m, CH (3), ^3J = 7 Hz

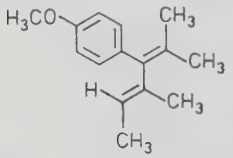
3.72, 3 H, s, OCH_3

6.65-7.23, 4 H, AA'BB', Aryl-H

MS: m/e = 216 (69%, M^+), 201 (100), 186 (49), 173 (31), 158 (19), 146 (61), 135 (50), 131 (22), 128 (22), 115 (32)

3-Anisyl-2,4-dimethyl-hexadien-2,4 (82)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4):



1.52, 3 H, d, CH_3, ^3J = 5.6 Hz
1.63, 3 H, s, CH_3
1.70, 3 H, s, CH_3
1.79, 3 H, s, CH_3
3.80, 3 H, s, OCH_3
5.26, 1 H, m, Olefin-H, ^3J = 5.6 Hz
6.76-7.13, 4 H, AA'BB', Aryl-H

Bei diesen Reaktionen wurde stets noch ein weiteres Isomeres nachgewiesen:

MS: m/e = 216 (34%, M^+), 187 (9), 173 (100), 158 (22), 135 (36), 121 (16)

Zusätzlich treten zwei Verbindungen auf, bei denen es sich um HF-Additionsprodukte handeln muß:

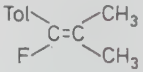
MS: m/e = 236 (60%, M^+), 216 (36), 201 (48), 175 (100), 147 (26)

MS: m/e = 236 (56%, M^+), 216 (12), 201 (10), 189 (100), 175 (7)

10.3.6 Reaktion des Vinylbromides 39 mit Cyclohexen

1-Fluor-2-methyl-1-tolyl-1-propen (86)

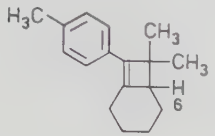
^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$):



1.75, 3 H, d, CH_3, $^4J_{HF}$ = 2.9 Hz
1.82, 3 H, d, CH_3, $^4J_{HF}$ = 3.5 Hz
2.34, 3 H, s, p-CH_3
7.09-7.35, 4 H, AA'BB', Aryl-H

7,7-Dimethyl-8-tolylbicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en (87)

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1.10-2.40, 8 H, m, CH_2



1.28, 3 H, s, CH_3

1.31, 3 H, s, CH_3

2.33, 3 H, s, p-CH_3

2.80, 1 H, m, CH (6)

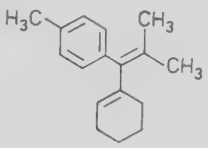
7.05-7.30, 4 H, AA'BB', Aryl-H

Das Spektrum ist auf Seite 48 abgebildet.

MS: m/e = 226 (100%, M^+), 211 (84), 183 (74), 169 (55), 105 (45)

1-(1-Cyclohexenyl)-2-methyl-1-tolyl-1-propen (88)

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1.20-2.50, 8 H, m, CH_2



1.61, 3 H, s, CH_3

1.80, 3 H, s, CH_3

2.35, 3 H, s, p-CH_3

5.60, 1 H, m, Olefin-H

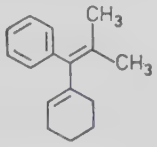
7.09, 4 H, s, Aryl-H

Das Spektrum ist auf Seite 48 abgebildet.

10.3.7 Reaktion des Vinylbromides 40 mit Cyclohexen

1-(1-Cyclohexenyl)-2-methyl-1-phenyl-1-propen (90)

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1.20-2.35, 8 H, m, CH_2



1.63, 3 H, s, CH_3

1.88, 3 H, s, CH_3

5.55, 1 H, m, Olefin-H

7.10, 5 H, m, Aryl-H

Das Spektrum ist auf Seite 50 abgebildet

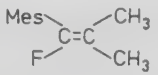
MS: m/e = 212 (100%, M^+), 197 (58), 169 (85), 155 (49), 141 (36)

Bei diesen Reaktionen wurde stets noch ein weiteres Isomeres nachgewiesen:

MS: m/e = 212 (100%, M^+), 197 (52), 169 (58), 155 (24), 141 (12)

10.3.8 Reaktion der Vinylhalogenide 41, 61 und 47d mit Cyclohexen

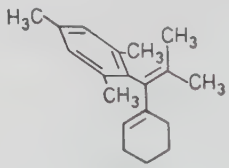
1-Fluor-1-mesityl-2-methyl-1-propen (92)



^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): 1.40, 3 H, d, CH_3, $^4J_{HF}$ = 2.93 Hz
1.82, 3 H, d, CH_3, $^4J_{HF}$ = 2.90 Hz
2.23, 6 H, d, o,o'-CH_3, $^7J_{HF}$ = 2.02 Hz
2.27, 3 H, d, p-CH_3, $^5J_{HF}$ = 2.35 Hz
6.87, 2 H, s, Aryl-H

MS: m/e = 192 (71%, M^+), 177 (100), 159 (53),

1-(1-Cyclohexenyl)-1-mesityl-2-methyl-1-propen (93)



^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1.20-2.30, 8 H, m, CH_2
1.30, 3 H, s, CH_3
1.90, 3 H, s, CH_3
2.10, 6 H, s, o,o'-CH_3
2,29, 3 H, s, p-CH_3
5.59, 1 H, m, Olefin-H
6.91, 2 H, s, Aryl-H

Das Spektrum ist auf Seite 54 abgebildet.

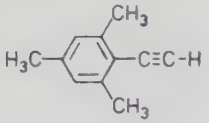
MS: m/e = 254 (100%, M^+), 239 (32), 211 (34), 173 (70), 159 (27)

Bei diesen Reaktionen wurde stets noch ein weiteres Isomeres nachgewiesen:

MS: m/e = 254 (100%, M^+), 239 (40), 211 (35), 173 (62), 133 (33)

Mesitylacetylen

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 2.30, 3 H, s, p-CH_3



2.40, 6 H, s, o,o'-CH_3

3.35, 1 H, s, Acetylen-H

6.85, 2 H, s, Aryl-H

11 Cycloaddition des Vinylkations 31a ausgehend von dem Vinyltriflat 96

11.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu der nach Abschnitt 8.6.1 hergestellten Lösung des Triflates gibt man 1.43 g (7 mmol) 2,6-Di(tert.-butyl)-4-methylpyridin und 10 ml des jeweiligen Olefins* und rührt die Lösung 24 h bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung verdünnt man mit Petrolether 30 - 50, filtriert von dem gebildeten Pyridiniumtriflat und destilliert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Die einzelnen Reaktionsprodukte werden chromatographisch isoliert (s. Abschnitt 10.1).

Bei den Reaktionen unter Zusatz von Silbertetrafluoroborat oder Tetramethylammoniumtetrafluoroborat wird das Salz, wie in Abschnitt 10.1 beschrieben, getrocknet und in dem jeweiligen Olefin suspendiert. Hierzu gibt man die Lösung aus dem Triflat und der Base in 1,2-Dichlorethan und rührt ebenfalls 24 h. Zur Aufarbeitung wäscht man zweimal mit verdünntem Ammoniak und anschließend mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab.

---

* Die 2-Butene werden vorher kondensiert und dann die Lösung aus Triflat und Base zugegeben.

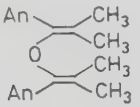
11.2 Spektroskopische Daten der isolierten Verbindungen

11.2.1 Reaktion mit Cyclopenten

Die spektroskopischen Daten des 6-Anisyl-6-isopropenylbicyclo 3.1.0 hexan (65) und des 1-Anisyl-1-(1-cyclopentenyl)-2-methyl-1-propen (64) sind in Abschnitt 10.3.1 und 9.1.4 aufgeführt.

Bis(1-anisyl-2-methyl-1-propenyl)-ether (112)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): 1.46, 6 H, s, CH_3



1.85, 6 H, s, CH_3

3.72, 6 H, s, CH_3

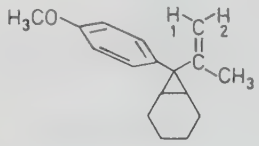
6.58, 8 H, s, Aryl-H

MS: m/e = 338 (3%, M^+), 191 (20), 161 (16), 135 (100), 107 (16), 77 (16)

11.2.2 Reaktion mit Cyclohexen

7-Anisyl-7-isopropenylbicyclo[4.1.0]heptan (114)

^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): 1.00-2.11, 10 H, m, CH_2,CH



1.63, 3 H, dd, CH_3

3.76, 3 H, s, OCH_3

4.55, 1 H, dq, CH (1)

4.72, 1 H, dq, CH (1)

6.73-7.23, 4 H, AA'BB', Aryl-H

MS: m/e = 242 (100%, M^+), 227 (35), 199 (37), 161 (22), 121 (27)

Bei dieser Reaktion entstehen noch zwei weitere Isomere:

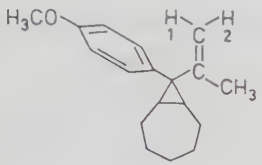
MS: m/e = 242 (100%, M^+), 227 (44), 199 (36), 161 (58), 121 (24)

MS: m/e = 242 (100%, M^+), 227 (73), 199 (58), 187 (56), 117 (68)

11.2.3 Reaktion mit Cyclohepten

8-Anisyl-8-isopropenylbicyclo[5.1.0]octan (115)

^{1}H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): 0.90-2.10, 11 H, m, CH_2,CH



1.63, 3 H, dd, CH_3

3.76, 3 H, s, OCH_3

4.52, 1 H, dq, CH (1)

4.69, 1 H, dq, CH (2)

6.63-7.10, 4 H, AA'BB', Aryl-H

MS: m/e = 256 (100%, M^+), 241 (49), 213 (82), 199 (54), 121 (63)

In einem Kontrollversuch wurden 200 mg 8-Anisyl-8-isopropenylbicyclo[5.1.0]octan zusammen mit 300 mg 2,6-Di(tert.-butyl)-4-methylpyridin und 500 mg Silbertetrafluoroborat in 5 ml Cyclohepten und 5 ml 1,2-Dichlorethan 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit 5 ml verd. Ammoniak versetzt, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnte sowohl gaschromatographisch als auch NMR-spektroskopisch keine Isomerisierung zu dem 9-Anisyl-8,8-dimethylbicyclo[5.2.0]non-1(9)-en festgestellt werden.

11.2.4 Reaktionen mit den isomeren Cyclooctenen

Die spektroskopischen Daten der bei diesen Reaktionen entstehenden Produkte 9-Anisyl-9-isopropenylbicyclo[6.1.0]nonan und 10-Anisyl-9,9-dimethylbicyclo 6.2.0 dec-1(10)-en sind bereits in Abschnitt 10.3.4 aufgeführt.

11.2.5 Reaktionen mit den isomeren 2-Butenen und 2,3-Dimethyl-2-buten

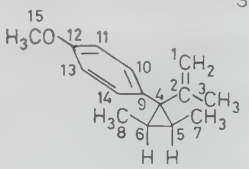
a) Z-2-Buten

syn-1-Anisyl-1-isopropenyl-cis-2,3-dimethylcyclopropan (83)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 0.92, 6 H, dd, CH_3 (6,7)
^3J = 6.4 Hz, ^4J = 2.1 Hz
1.26, 2 H, m, CH (4,5)
1,65, 3 H, dd, CH_3 (3)
3,79, 3 H, s, OCH_3
4.61, 1 H, dq, CH (1)
4.71, 1 H, dq, CH (2)
6.83-7.11, 4 H, AA'BB', Aryl-H

Das Spektrum ist auf Seite 74 abgebildet.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 10.84, q, CH_3 (7,8)



20.81, q, CH_3 (3)
20.81, d, CH (5,6)
38.05, s, C (4)
55.15, q, OCH_3
109.02, t, CH_2 (1)
113.47, d, CH (11,13)
133.23, d, CH (10.14)
152.30, s, C (9)
157.14, s, C (2)
167.65, s, C (12)

Das Spektrum ist auf Seite 74 abgebildet.

MS: m/e = 216 (100%, M^+), 201 (98), 186 (21), 175 (30), 146 (39)

Die spektroskopischen Daten des 1-Anisyl-2,3,4,4-tetramethyl-1-cyclobuten (81) sind in Abschnitt 10.3.5 aufgeführt.

Zusätzlich wurden bei dieser Reaktion noch zwei weitere Isomere nachgewiesen:

MS: m/e = 216 (60%, M^+), 201 (96), 186 (8), 147 (100)

MS: m/e = 216 (100%, M^+), 201 (94), 187 (50), 186 (48), 172 (42)

b) E-2-Buten

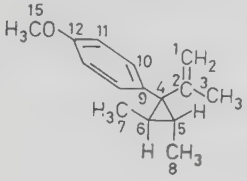
1-Anisyl-1-isopropenyl-trans-2,3-dimethylcyclopropan (84)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

0.71, 3 H, d, CH_3 (7)
^3J = 5.3 Hz
1.03, 2 H, m, CH (4,5)
1.08, 3 H, d, CH_3 (6)
1.53, 3 H, dd, CH_3 (3)
3.79, 3 H, s, OCH_3
4.85, 1 H, dq, CH (1)
4.91, 1 H, dq, CH (2)
6.78-7.15, 4 H, AA'BB', Aryl-H

Das Spektrum ist auf Seite 77 abgebildet.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):



13.50, q, CH_3 (7)
15.20, q, CH_3 (8)
21.68, q, CH_3 (3)
23.30, d, CH (5,6)
23.56, d, CH
41.50, s, C (4)
55.27, q, OCH_3
111.25, t, CH_2 (1)
113.36, d, CH (11,13)
131.49, d, CH (10,14)
134.67, s, C (9)
147.77, s, C (2)
157.09, s, C (12)

Das Spektrum ist auf Seite 76 abgebildet.

MS: m/e = 216 (100%, M^+), 201 (88), 186 (16), 175 (24), 146 (27)

Zusätzlich entstehen bei diesen Reaktionen neben dem 1-Anisyl-2,3,4,4-tetramethyl-1-cyclobuten ebenfalls die in Abschnitt a) erwähnten Isomeren.

c) 2,3-Dimethyl-2-buten

Mit diesem Olefin konnte kein Cycloadditionsprodukt erhalten werden. Als einzige nachweisbare Produkte traten das Isopropyl-anisylketon 108a und der Bis(1-anisyl-2-methyl-1-propenyl)-ether (112) auf.

12 Cycloaddition des Vinylkations 31a ausgehend von dem Vinylbromid 30a und Kupfer(I)triflat

12.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

1 g (7 mmol) Kupfer(I)oxid werden unter Stickstoff in dem entsprechendem Olefin suspendiert und mit 1.6 ml (9.75 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid versetzt. Danach wird so lange bei 50°C gerührt, bis die rote Farbe des Oxides verschwunden ist und die Lösung nur noch leicht braun gefärbt ist. Danach zieht man das überschüssige Olefin und Tf_2O im Vakuum ab, gibt zu dem schmutzig-weißen Rückstand erneut 10 ml des jeweiligen Olefins hinzu und versetzt mit 2 g (9.7 mmol) 2,6-Di(tert.-butyl)-4-methylpyridin und anschließend mit 1.65 g (7 mmol) 1-Anisyl-1-brom-2-methyl-1-propen. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeiarbeitung versetzt man mit wässrigem Ammoniak und schüttelt die organische Phase mehrmals mit Wasser aus. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand gaschromatographisch untersucht.

13 Darstellung von Thallium(I)-triflat und Thallium(I)-tetrafluoroborat

13.1 Thallium(I)triflat

10 g (21.3 mmol) Thallium(I)carbonat werden in Wasser gelöst und 6.75 g (45 mmol) Trifluormethansulfonsäure zugegeben. Danach dampft man die Lösung auf dem Ölbad ein und trocknet im Hochvakuum.

13.2 Thallium(I)tetrafluoroborat

11.16 g (0,05 mol) Thallium(I)fluorid werden in 40 ml abs. Nitromethan suspendiert und mit 15,2 ml (0.12 mol) frisch destilliertem Bortrifluorid-Etherat versetzt. Anschließend erhitzt man die Lösung unter Stickstoff 12 h auf 80°C. Danach wird das Nitromethan und das überschüssige Bortrifluorid in eine Kühlfalle abgezogen und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

IR (cm^{-1}): 1050 (B-F)

14 Literaturverzeichnis

1 H. Meerwein, K.v. Emster, Chem. Ber. 55, 2500 (1922).

2 G.A. Olah, Angew. Chem. 85, 183 (1973); G.A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 94, 808 (1972).

3 L.R. Subramanian, M. Hanack, J. Chem. Educ. 52, 80 (1975); M. Hanack, Acc. Chem. Res. 9, 364 (1976); M. Hanack, Angew. Chem. 90, 346 (1978); Z. Rappoport, Acc. Chem. Res. 9, 265 (1976); P.J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L.R. Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press, New York, 1979.

4 R.B. Woodward, R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.

5 R. Huisgen, P. Otto, Chem. Ber. 102, 3475 (1969).

6 R.W. Holder, J. Chem. Educ. 53, 81 (1976).

7 H.-U. Wagner, R. Gompper, Tetrahedron Lett. 1971, 4061.

8 K. Griesbaum, J. Am. Chem. Soc. 86, 2301 (1964); K. Griesbaum, Angew. Chem. 81, 966 (1969).

9 K. Griesbaum, H. Mach, Cem. Ber. 115, 3818 (1982).

10 K. Griesbaum, H. Mach, R. Hittich, Chem. Ber. 115, 1911 (1982).

11 H. Mayr, I.K. Halberstadt, Angew. Chem. 92, 840 (1980); H. Mayr, I.K. Halberstadt-Kausch, Chem. Ber. 115, 3479 (1982).

12 H. Mayr, E. Bäuml, Tetrahedron Lett. 1983, 357.

13 B.B. Snider, D.K. Spindell, J. Org. Chem. 45, 5017 (1980).

14 G. Hammen, Dissertation, Tübingen, 1980; G. Hammen, M. Hanack, Angew. Chem. 91, 649 (1979).

15 Z. Rappoport, A. Gal, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1973, 301.

16 I. Harder, Diplomarbeit, Tübingen, 1980.

17 M. Hanack, I. Harder, K.-R. Bofinger, Tetrahedron Lett. 1981, 553.

18 K.-R. Bofinger, Diplomarbeit, Tübingen, 1980.

19 H.C. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. 80, 4979 (1958).

20 K. Yates, J.-J. Périé, J. Org. Chem. 39, 1902 (1974).

21 C.A. Grob, G. Cseh, Helv. Chim. Acta, 47, 194 (1964).

22 K.J. Laidler, Reaktionskinetik II, Bibliographisches Institut, Band 290/290a, Mannheim, 1970.

23 K.B. Wiberg, W. Chen. J. Am. Chem. Soc. 96, 3900 (1974).

24 H.-U. Siehl, Dissertation, Saarbrücken, 1977; H.-U. Siehl, M. Hanack, J. Am. Chem. Soc. 102, 2686, (1980).

25 R.C. Fuson, E.C. Horning, S.P. Rowland, M.L. Word, Organic Synthesis, Coll. Vol. III, 549 (1964).

26 U.H.M. Fagerlund, D.R. Idler, J. Am. Chem. Soc. 79, 6473 (1957).

27 H.-U. Siehl, persönliche Mitteilung.

28 K. Yates, G. Mandrapilias, J. Org. Chem. 45, 3892 (1980).

29 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silber, B 3, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.

30 A.F. Clifford, S. Kongpricha, J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 147 (1960).

31 S. Brownstein, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 3567 (1973).

32 R. Schmutzler, Adv. Fluor. Chem. 5, 31 (1965).

33 F.R. Jones, P.H. Plesch, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1969, 1231.

34 H. Perst: "Tertiary Oxonium Ions" in G.A. Olah, P.v.R. Schleyer (ed), Carbonium Ions, Vol. 5, Wiley Interscience, New York, 1976.

35 M. Rey, A. Diffenbacher, A.S. Dreiding, Helv. Chim. Acta, 53, 417 (1970).

36 H. Walter, persönliche Mitteilung.

37 E. Kleinpeter, R. Borsdorf, ^{13}C-NMR-Spektroskopie in der Organischen Chemie, Akademie Verlag, Ost-Berlin, 1981.

38 M.A. Muhs, F.T. Weiss, J. Am. Chem. Soc. 84, 4697 (1962).

39 N.F. Chamberlain, The Practice of NMR-Spectroscopy with Spectra-Structure Correlations for Hydrogen-1, Plenum Press, New York, 1974.

40 E. Vilsmaier, C.A. Klein, D. Dausmann, G. Maas, Chem. Ber. 115, 1209 (1982).

41 J.D. Dunitz, A. Mugnoli, J. Chem. Soc, Chem. Comm. 1966 166; F.A.L. Anet, M. St. Jaqcues, J. Am. Chem. Soc. 88, 2586 (1966).

42 H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1973.

43 G.L. Closs, R.A. Moss, J. Am. Chem. Soc. 86, 4042 (1964).

44 D. Dikens, H.M. Fray, R.F. Skinner, Trans. Faraday Soc. 65, 453 (1969).

45 J.W. Bruno, T.J. Marks, F.D. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 104, 5580 (1982).

46 D.S. Noyce, J.A. Virgilio, J. Org. Chem. 37, 2643 (1972).

47 P.J. Stang, A.G. Anderson, Tetrahedron Lett. 1977, 1485; P.J. Stang, A.G. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 100, 1520 (1978).

48 P.J. Stang, M. Hanack, L.R. Subramanian, Synthesis, 1982, 83.

49 C.C. Lee, A.J. Cessna, B.A. Davis, M. Oka, Can. J. Chem. 52, 2679 (1974).

50 R.B. Turner, W.R. Meador, J. Am. Chem. Soc. 79, 4133 (1957).

51 A. Greenberg, J.F. Liebman, Strained Organic Molecules, Academic Press, New York, 1978.

52 R.P. Corbally, M.J. Perkins, A.S. Carson, P.G. Laye, W.V. Steele, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1978, 778.

53 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shasterman, C.R. Jones, J. Am. Chem. Soc. 101, 7282 (1979).

54 L.A. Paquette, Acc. Chem. Res. 4, 280 (1971); L.A. Paquette, Synthesis, 1975, 347.

55 B.C. Menon, R.E. Pincock, Can. J. Chem. 47, 3327 (1969).

56 Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 1. Band, 3. Ergänzungswerk, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1958.

57 H.-J. Schneider, Dissertation, Tübingen, 1967.

58 G.A. Olah, J. Nishimura, J. Am. Chem. Soc. 96, 2214 (1974).

59 F.R. Hartley, Chem. Rev. 73, 163 (1973).

60 R.G. Salomon, J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. 95, 1889 (1973); R.G. Salomon, J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. 96, 1137 (1974).

61 S.P. Sinha, K.P. Thakur, Indian J. Pure Appl. Phys. 12, 387 (1974).

62 M.E. Woodhouse, F.D. Lewis, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 104, 5586 (1982).

63 G.A. Olah, H.W. Quinn, J. Inorg. Nucl. Chem. 14, 295 (1960).

64 E. Deutsch, N.K.V. Cheung, J. Org. Chem. 38, 1123 (1973).

65 H.C. Brown, B. Kanner, J. Am. Chem. Soc. 88, 986 (1966).

66 F.B. Ahrends, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 155 (1905).

67 K.B. Wiberg, G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. 92, 571 (1970).

68 J. Salaun, M. Hanack, J. Org. Chem, 40, 1994 (1975).

69 J.W. Wolf, P.G. Harch, R.W. Taft, W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 97, 2902 (1975).

70 Y. Apeloig, persönliche Mitteilung.

71 K. Fukui, Fortschr, Chem. Forsch. 15, 1 (1970).

72 W.J. Hehre, Acc. Chem. Res. 8, 369 (1975).

73 G.A. Olah, R.J. Spear, P.C. Hiberty, W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 98, 7470 (1976).

74 M. Traetteberg, Acta. Chem. Scand. B29, 29 (1975).

75 N.L. Allinger, J.T. Sprague, J.Am. Chem. Soc. 94, 5734 (1972).

76 R.G. Salomon, A. Sinha, M.F. Salomon, J. Am. Chem. Soc. 100, 520 (1978).

77 K.C. Bishop, Chem. Rev. 76, 461 (1976).

78 F.J. Mc Quillin, K.G. Powell, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 2123.

79 M.J.S. Dewar, Bull. Soc. Chim. Fr. 18, C79 (1951); J. Chatt, L.A. Ducason, J. Chem. Soc. 1953, 2939.

80 A.R. Fraser, P.H. Bird, S.A. Bezman, J.R. Shapley, R. White, J.A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. 95, 597 (1973).

81 H.W. Quinn, R.L. van Gilder, Can. J. Chem. 47, 4691 (1969).

82 D.N. Kevill: "Elektrophilic assistance to reactions at a C-X bond" in S. Patai, Z. Rappoport (ed), The Chemistry of Functional Groups, Supplement D, Wiley & Sons, New York, 1982.

83 Y. Pocker, D.N. Kevill, J. Am. Chem. Soc. 87, 4760 (1965).

84 D.R. Kelsey, R.G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 93, 1941 (1971).

85 N.S. Isaac, Reaktionszwischenstufen der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.

86 K.-R. Bofinger, Dissertation, Tübingen, 1983.

87 K. Grob, G. Grob, K, Grob jr. HRC & CC 1979, 31; E.Schulte, Chromatographia, 9, 315 (1976); D.A. Cronin, J. Chromatogr. 97, 263 (1974).

88 Organikum, 13. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974.

89 P. Maitte, Bull. Soc. Chim. Fr. 1959, 502.

90 J.N. Hines, M.J. Peagram, E.J. Thomas, G.H. Whitham, J. Chem. Soc. Perkin I, 1973, 2332.

91 A.G. Anderson, P.J. Stang, J. Org. Chem. 41, 3034 (1976).

92 P.J. Stang, T.E. Dueber, Org. Synth, 54, 79 (1974).

93 The Aldrich Europe Catalog Handbook of Fine Chemicals 1981 - 1982.

94 C.A. Brown, J. Org. Chem. 39, 3913 (1974).

95 H.Meerwein, Org. Synth. 46, 113 (1964).

LEBENSLAUF

Ingo Harder, geboren am 4.November 1955 in Hamburg als Sohn des Biologen Prof. Dr. Wilhelm Harder und seiner Ehefrau Johanna, geb. Dieter.

1962 - 1966	Volksschule Tübingen-Kilchberg
1966 - 1974	Keplergymnasium Tübingen
28.05.1974	Reifezeugnis
1974 - 1980	Studium der Chemie und Geologie in Tübingen mit Abschluß Diplom Diplomarbeit in Chemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Hanack mit dem Thema: "[2+2]-Cycloaddition von Vinylkationen"
30.06.1980	Diplomzeugnis in Chemie
1980 - 1983	Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Hanack am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
27.05.1980	Eheschließung mit Ursula Wittmann

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Baumann, Bayer, Gauglitz, Gönnenwein, Häfelinger, Hagenmaier, Hanack, Hoffmann, Jung, Kemmler-Sack, Kneifel, Krug, Kunze, Lindner, Lorenz, Mauser, Mutter, Oberhammer, Oelkrug, Pauschmann, Pausewang, Pommer, Rieker, Rüdorff, Rundel, Seelig, Stegmann, Strähle, Suhr, Voelter, Zeil.

ifo druck
lautbanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321